

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS
PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TINTAS INTUMESCENTES EMPREGANDO
DIFERENTES RESÍDUOS DE BIOMASSAS EM SUA FORMULAÇÃO**

Dissertação de Mestrado

MILENA MAZZOTTI DE SOUZA

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS
PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TINTAS INTUMESCENTES EMPREGANDO
DIFERENTES RESÍDUOS DE BIOMASSAS EM SUA FORMULAÇÃO**

Milena Mazzotti de Souza

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2017

Milena Mazzotti de Souza

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TINTAS INTUMESCENTES EMPREGANDO
DIFERENTES RESÍDUOS DE BIOMASSAS EM SUA FORMULAÇÃO**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coorientadora: Dr.^a Ariane Vanessa Zmozinski

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (PPGE3M/UFRGS)

Prof. Dra. Ruth M. C. Santana (PPGE3M/UFRGS)

Prof. Dra. Carmem Gomes (SENAI)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Agradecimentos

A meus pais Lena Maris Mazzotti Ribeiro e Roberto Emerson de Souza, pelo amor incondicional e incentivo.

Ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira, pela orientação e confiança neste trabalho.

Aos professores Dr.^a Ariane Vanessa Zmozinski e Dr. Rafael Peres Silveira, pela orientação, apoio, dedicação, e confiança neste trabalho.

Aos demais professores, técnicos e funcionários do PPGE3M.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos da Escola de Engenharia da UFRGS.

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida

À todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Trabalhos publicados durante o mestrado

Artigos publicados durante o mestrado

De Souza, M. M.; de Sá, S. C.; Zmozinski, A. V.; Peres, R. S.; e Ferreira, C. A. (2016). Biomass as the Carbon Source in Intumescent Coatings for Steel Protection against Fire. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (46), 11961-11969.

Artigos para submissão

De Souza, M.M.; Zmozinski, A. V.; Peres, R.S.; Tristão, P.S.; Ferreira, C.A. *Effect of biomass on intumescent paints formulated with expandable graphite*. Sendo redigido, 2017.

Resumos em congressos

de Souza, M. M.; de Sá, S. C.; Zmozinski, A. V.; Peres, R. S.; da Silva Silveira, M. R.; e Ferreira, C. A. *Avaliação da eficiência de tintas intumescentes empregando diferentes resíduos de biomassas na formulação*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. 2016, Brasil/RN.

De Souza, M.M.; Zmozinski, A. V.; Peres, R.S.; Tristão, P.S.; Ferreira, C.A. *Efeito da biomassa em tintas intumescentes formuladas com grafite expansível*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. 2016, Brasil/RN.

Patente referente ao trabalho desenvolvido

Peres, Rafael S.; Silveira, M. R. S. ; Ferreira, C.A. *Processo de Produção de Revestimento Intumescente Compreendendo Tanino Vegetal, Método de Revestimento de Superfícies*. 2015, Brasil. Número do registro: BR10201502774, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Sumário

Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xiii
Lista de abreviaturas.....	xiv
Resumo.....	xv
Abstract	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Sistemas intumescentes	4
3.2 Tinta líquida	5
3.2.1 <i>Tintas intumescentes</i>	6
3.2.2 <i>Mecanismo geral da tinta intumescente</i>	6
3.3 Revestimentos com propriedades anti-chama comerciais	8
3.3.1 <i>Grafite expansível</i>	9
3.4 Revestimentos não agressivos ao meio ambiente	10
3.5 Biomassa e sustentabilidade	10
3.5 Biomassa lignocelulósica	12
3.5.1 <i>Celulose</i>	12
3.5.2 <i>Hemicelulose</i>	13
3.5.3 <i>Lignina</i>	14
3.6 Casca de caroço de pêsego	15
3.7 Fibra de coco	16
3.8 Resíduo de pinheiro da indústria moveleira	17
4 PARTE EXPERIMENTAL	19
4.5 Materiais	19
4.6 Amostras	19
4.6.1 <i>Preparo das biomassas</i>	19
4.6.2 <i>Procedimento de preparo das amostras de tintas intumescentes com biomassa</i>	19

4.6.3	<i>Procedimento de preparo das amostras de tintas intumescentes com biomassa e grafite expansível</i>	21
4.6.4	<i>Preparação dos corpos de prova</i>	21
4.7	Ensaio de resistência à chama	22
4.8	Câmara termográfica	23
4.9	Expansão das amostras	23
4.10	Técnicas de caracterização	24
4.10.1	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i>	24
4.10.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	24
4.10.3	<i>Difração de raio-X</i>	25
4.10.4	<i>Microscopia óptica</i>	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Avaliação da resistência à chama	27
5.1.1	<i>Tintas formuladas com biomassa</i>	27
5.1.2	<i>Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssgo e grafite expansível</i>	30
5.2	Análise termográfica	33
5.2.1	<i>Tintas formuladas com biomassa</i>	33
5.2.2	<i>Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssgo e grafite expansível</i>	36
5.3	Avaliação da expansão das tintas formuladas	38
5.3.1	<i>Tintas formuladas com biomassa que apresentaram melhor intumescência</i>	38
5.3.2	<i>Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssgo e grafite expansível</i>	41
5.4	Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das biomassas	42
5.5	Resultados das análises termogravimétricas	44
5.5.1	<i>Biomassas</i>	44
5.5.2	<i>Tintas intumescentes formuladas com biomassa</i>	46
5.5.2.1	<i>Cinzas coletadas após a queima das tintas formuladas com biomassa que apresentaram melhor intumescência</i>	52
5.5.3	<i>Tintas intumescentes formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssgo e grafite expansível</i>	54
5.5.3.1	<i>Cinzas coletadas após a queima das tintas formuladas com biomassa de casca caroço de pêssgo e grafite expansível</i>	56
5.6	Difração de raio-X das cinzas das tintas que apresentaram melhor intumescência	58
5.7	Microscopia óptica da superfície carbonosa das amostras de tinta	60
5.7.1	<i>Tintas formuladas com biomassa que apresentaram melhor intumescência</i>	60

5.7.2	<i>Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssego e grafite expansível</i>	61
6	CONCLUSÕES	63
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
	ANEXO.....	72

Lista de figuras

Figura 1: Expansão resultante do material intumescente quando exposto ao calor.	4
Figura 2: Composição de uma tinta líquida.	5
Figura 3: Mecanismo intumescente.....	7
Figura 4: Formação de micro bolhas em um revestimento intumescente aplicado em um substrato metálico.....	8
Figura 5: Grafite expansível (Grafexp 9560-150).....	9
Figura 6: Ciclo de gestão da biomassa.	11
Figura 7: Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	12
Figura 8: Representação da molécula de celulose.....	13
Figura 9: Representação da molécula de hemicelulose.....	14
Figura 10: Representação esquemática para a molécula de lignina.	15
Figura 11: a) Fruto pêssigo e b) Caroço de pêssigo.....	16
Figura 12: a) Fruto coco verde e b) Fibra de coco.	17
Figura 13: a) Pinheiros e b) Resíduo da indústria moveleira de pinheiro.....	18
Figura 14: Preparo da tinta intumescente.	20
Figura 15: Aplicação da tinta nos corpos de prova.	22
Figura 16: Teste de resistência à chama. Em a) maçarico, b) termopar e c) amostra com tinta intumescente.....	23
Figura 17: Amostras para as análises de TGA.	24
Figura 18: Coleta das cinzas dos revestimentos após teste de queima.....	25
Figura 19: Temperatura (°C) <i>versus</i> tempo (minutos) das amostras: (a) aço sem revestimento; (b) branco, CCN3, CCN6, e CCN9; (c) branco, MDP3, MDP6, MDP9; (d) branco, PEA3, PEA6 e PEA9.....	28
Figura 20: Temperatura (°C) <i>versus</i> tempo (minutos) das amostras: aço sem revestimento, branco, PEA6, EG PEA6 e EG.	31
Figura 21: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b) PEA3, c)PEA6 e d) PEA9.	33
Figura 22: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b) CCN3, c) CCN6 e d) CCN9.....	34
Figura 23: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b)MDP3, c)MDP6 e d)MDP9.	35

Figura 24: Imagens em infravermelho do perfil do a) branco e das amostras b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9.....	36
Figura 25: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b) PEA6, c) EG PEA6 e d)EG.	37
Figura 26: Imagens em infravermelho do perfil do a) branco e das amostras b)PEA6, c) EG PEA6 e d) EG.....	38
Figura 27: Imagem das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9.....	39
Figura 28: Vista superior das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9.	40
Figura 29: Imagem das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) EG PEA6 e d) EG.....	41
Figura 30: Vista superior das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) EG PEA6 e d) EG.....	42
Figura 31: Espectros FTIR das biomassas de: a) fibra de coco, b) resíduo de madeira e c) casca de caroço de pêssgo.	43
Figura 32:Termogramas de TGA para as biomassas de casca de caroço de pêssgo, fibra de coco e resíduo de madeira a) atmosfera de N ₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG para as biomassas de casca de caroço de pêssgo, fibra de coco e resíduo de madeira b) atmosfera de N ₂ e (d) atmosfera de ar sintético.	45
Figura 33: Termogramas de TGA do branco, PEA3, PEA6 e PEA9 em (a) atmosfera de N ₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, PEA3, PEA6 e PEA9 em (b) atmosfera de N ₂ e (d) atmosfera de ar sintético.....	46
Figura 34: Termogramas de TGA do branco, CCN3, CCN6 e CCN9 em (a) atmosfera de N ₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, CCN3, CCN6 e CCN9 em (b) atmosfera de N ₂ e (d) atmosfera de ar sintético.	48
Figura 35: Termogramas de TGA do branco, MDP3, MDP6 e MDP9 em (a) atmosfera de N ₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, MDP3, MDP6 e MDP9 em (b) atmosfera de N ₂ e (d) atmosfera de ar sintético.....	50
Figura 36: Termogramas de TGA para as cinzas do branco, PEA6, CCN9 e MDP9 em (a) atmosfera de N ₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG das cinzas do branco, PEA6, CCN9 e MDP9 em (b) atmosfera de N ₂ e (d) atmosfera de ar sintético.	53

Figura 37: Termogramas de TGA do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (a) atmosfera de N ₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (b) atmosfera de N ₂ e (d) atmosfera de ar sintético.	55
Figura 38: Termogramas de TGA para as cinzas do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (a) atmosfera de N ₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG das cinzas do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (b) atmosfera de N ₂ e (d) atmosfera de ar sintético.....	57
Figura 39: Difratoograma DRX das cinzas das amostras: a) branco, b) CCN9, c) MDP9 e d) PEA6. Em destaque os picos 1) TiO ₂ , 2) pirofosfato de titânio, 3) ácido bórico, 4) óxido de boro e 5) fosfato de boro.	59
Figura 40: Imagens de microscopia óptica das amostras: a) branco, b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9 após o teste de resistência à chama.....	61
Figura 41: Imagens de microscopia óptica das amostras: a) branco, b) PEA6, c) EG PEA6 e d) EG após o teste de resistência à chama.	62

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição do branco e das tintas intumescentes formuladas com biomassa.....	20
Tabela 2: Composição do branco e das tintas intumescentes formuladas com biomassa de casca de caroço de pêsego e grafite expansível.	21
Tabela 3: Resultados do teste de queima.	27
Tabela 4: Tempo de extinção de chama	30
Tabela 5: Resultados do teste de queima.	31
Tabela 6: Tempo de extinção de chama.	32
Tabela 7: Resultados das análises de TGA das biomassas utilizadas neste trabalho.	44
Tabela 8: Resultados das análises de TGA para os revestimentos branco, PEA3, PEA6 e PEA9.	47
Tabela 9: Resultados das análises de TGA para os revestimentos branco, CCN3, CCN6 e CCN9.....	49
Tabela 10: Resultados das análises de TGA para os revestimentos branco, MDP3, MDP6 e MDP9.	51
Tabela 11: Resultados das análises de TGA para as cinzas do branco e das amostras PEA6, CCN9 e MDP9.	54
Tabela 12: Parâmetros de TGA para os revestimentos branco, PEA6, EG PEA6 e EG.....	56
Tabela 13: Parâmetros de TGA para as cinzas do branco e das amostras PEA6, EG PEA6 e EG.....	58

Lista de abreviaturas

CCN3 – Tinta intumescente com concentração de 3% em massa de fibra de coco

CCN6 - Tinta intumescente com concentração de 6% em massa de fibra de coco

CCN9 - Tinta intumescente com concentração de 9% em massa de fibra de coco

DNA - Ácido desoxirribonucleico

DRX - Difração de raios-X

DTG - Análise Térmica Diferencial

EG – Tinta intumescente com grafite expansível

EG PEA6 – Tinta intumescente com concentração de 6% em massa de casca de caroço de pêssego e grafite expansível

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

MDP3 - Tinta intumescente com concentração de 3% em massa de resíduo de madeira

MDP6 - Tinta intumescente com concentração de 6% em massa de resíduo de madeira

MDP9 - Tinta intumescente com concentração de 9% em massa de resíduo de madeira

MEK - Metil-etil-cetona

PEA3 - Tinta intumescente com concentração de 3% em massa de casca de caroço de pêssego

PEA6 - Tinta intumescente com concentração de 6% em massa de casca de caroço de pêssego

PEA9 - Tinta intumescente com concentração de 9% em massa de casca de caroço de pêssego

TGA - Análise termogravimétrica

TiO₂ - Dióxido de titânio

TPP - Fosfato de trifênila

Resumo

O conceito de intumescência em uma tinta está relacionado com a formação de uma camada carbonosa expandida na superfície do revestimento polimérico durante a exposição ao calor. A camada carbonosa resultante atua como uma barreira física e térmica que reduz a passagem de gases inflamáveis à chama e reduz a transferência de calor entre a fonte e o material. Para um sistema intumescente é necessário uma formulação base utilizando uma fonte ácida, uma fonte de carbono e um agente de expansão em sua composição. Este trabalho tem como objetivo propor uma alternativa sustentável e rentável na formulação de tintas intumescentes através da utilização de biomassa como fonte de carbono. As amostras formuladas utilizaram casca de caroço de pêsego, fibra de coco e resíduo de madeira nas concentrações mássicas de 3%, 6% e 9%. Foi preparado também uma amostra sem biomassa (branco). As biomassas utilizadas para o preparo das tintas intumescentes foram analisadas por FTIR e TGA. As tintas formuladas foram submetidas a ensaios de resistência à chama e TGA. O carvão residual coletado das amostras após o teste de queima foi caracterizado por DRX. Nas biomassas analisadas foi confirmada a presença de celulose, hemicelulose e lignina. As tintas com melhores desempenho no teste de queima utilizaram 9% de fibra de coco e madeira na formulação, enquanto que para a casca de caroço de pêsego a concentração de 6% de biomassa foi ideal. A análise das cinzas da tinta após o teste de queima revelou a presença de reagentes da formulação original e de novos óxidos formados que contribuem para o efeito retardante de chama. Todas as amostras apresentaram poros na região carbonosa, comportamento essencial para um bom isolamento térmico. Os resultados se revelaram favoráveis à utilização de biomassas lignocelulósicas como fonte de carbono em tintas intumescentes, pois o emprego de tecnologias menos agressivas é vantajoso à indústria e é valorizado pelo consumidor.

Abstract

The concept of intumescence in paints is related to the formation of an expanded char layer on the surface of the polymeric coating during its exposure to heat. This layer acts as a physical and thermal barrier that reduces the passage of flammable gases to the flame and reduces the transfer of heat between the source and the material. For an intumescent system a base formulation is required with an acid source, a char former and a blowing agent in its composition. This work aims to propose a new sustainable and economically viable alternative for intumescent paints formulation by using biomasses as a char former. The formulated samples used peach stone shell, coconut fiber and wood residue at concentrations of 3.0%, 6.0% and 9.0%. A sample without biomass (white) was also prepared. Biomasses used for the preparation of the intumescent paints were analyzed by FTIR and TGA. Samples were subjected to burning test and TGA analyses. The residual char collected from the samples after the burning test was characterized by XRD. In the biomass it was confirmed the presence of cellulose, hemicelluloses and lignin. Samples with the best performance in the burning test used 9% of coconut fiber and wood in the formulation, while for the peach stone the 6% of biomass was ideal. The analysis of the paint ashes after the burning test revealed the presence of reagents of the original formulation and new formed oxides contributing to the flame retardant effect. All samples presented pores in the char layer, an essential behaviour for good thermal insulation. The results were favourable to the use of lignocellulosic biomass as a char former in intumescent paints, because the use of less aggressive technologies is advantageous to the industry and is valued by the consumer.

1. INTRODUÇÃO

É importante para a construção civil que não ocorra uma degradação térmica na estrutura em eventuais incêndios. Em uma edificação, o aço estrutural pode entrar em colapso com temperaturas próximas a 450 °C [1-3], pois a resistência dos materiais diminui consideravelmente. Uma proteção contra o fogo aplicada entre a fonte incendiária e a estrutura metálica tem a função de limitar a propagação da chama e assegura um determinado período de escape do local incendiado. Em muitos países a segurança das pessoas em eventuais sinistros é um requisito primordial regulamentado para grandes construções [4-6]. Dadas essas circunstâncias, foram desenvolvidas as tintas intumescentes.

Na presença de temperaturas elevadas, as tintas intumescentes operam como revestimentos protetores. Ao entrar em contato com o calor, são capazes de aumentar de volume formando uma camada carbonosa isolante térmica, de espessura entre 5 e 100 vezes a do material original, que protege o substrato e preserva a resistência mecânica do material [5].

Geralmente os sistemas intumescentes possuem uma formulação base que consiste em uma matriz de resina, uma fonte de ácido inorgânico, uma fonte rica em carbono e um agente de expansão [6-9]. A indústria de sistemas intumescentes possui uma ampla variedade de formulações que foram desenvolvidas e colocadas em uso comercial a partir da década de 1950 [5]. O desenvolvimento de novos produtos com um baixo consumo de energia, insumos de menor custo e desempenho comparável ao dos materiais disponíveis comercialmente é de interesse acadêmico e industrial [10].

Revestimentos intumescentes tradicionais encontrados atualmente no mercado utilizam derivados de halogênios como aditivos antichama em suas composições. Tais compostos liberam subprodutos tóxicos durante a sua degradação térmica e são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente [5, 8, 11, 12]. Outros reagentes de custo elevado e de difícil aquisição são utilizados como fonte de carbono, dificultando o interesse industrial.

A fim de reduzir os danos ambientais e visando a rentabilidade econômica, o conceito de sustentabilidade está sendo estimulado para o desenvolvimento de novas tecnologias. Os chamados revestimentos verdes [8, 13] são a nova promessa de pesquisadores da área que tem a intenção de produzir tintas funcionais que podem satisfazer as necessidades presentes sem comprometer as gerações futuras [14].

Materiais sustentáveis que visam a qualidade de vida da população e ao mesmo tempo preservam o patrimônio civil e ambiental são cada vez mais procurados no momento atual. O emprego de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente movimenta o cenário

socioeconômico global e explora o que o ecossistema oferece de forma ecologicamente correta [15].

A indústria de materiais busca novos insumos que atuem como fonte de carbono. O grafite expansível é amplamente utilizado em revestimentos intumescentes como aditivo antichama, pois se destaca pelo seu baixo custo e aspecto poroso [16]. Entretanto, o grafite expansível pode aumentar os gastos de produção, pois representa um custo adicional na composição das tintas.

Um resíduo sustentável (rejeito usualmente descartado, mas potencialmente retornável à processos produtivos), a biomassa é uma das mais numerosas e diversificadas fontes de carbono [17] da biosfera. Um resíduo aproveitado em grande escala como matéria-prima para geração de energia, possui ainda grande potencial como fonte geradora de carbono na indústria de materiais. A riqueza de biomassa no Brasil também é um fator atrativo quanto a novas aplicações para este resíduo [8].

Neste trabalho de mestrado foram desenvolvidas tintas intumescentes com grafite expansível e biomassas de casca de caroço de pêsego, fibra de coco e resíduo de madeira como fonte de carbono. A dissertação foi dividida em três partes. O primeiro momento foi destinado a revisão bibliográfica do comportamento de sistemas intumescentes que abrange as tintas dessa classe e sua composição. Em seguida, foram apresentados os experimentos e os resultados de análises das amostra de tinta formuladas. Ao final desta dissertação é apresentada a conclusão, a referência bibliográfica utilizada para concluir este estudo e sugestões para trabalhos futuros na área de revestimentos intumescentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Utilizar uma alternativa renovável na formulação de tintas intumescentes, propondo diferentes tipos de biomassas como fonte de carbono, e avaliar o desempenho dessas tintas para aplicação em estruturas metálicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas intumescentes

Quando ocorre um incêndio e há um aumento de temperatura na região incendiada, resultando na diminuição da resistência dos materiais expostos ao calor e também da estrutura do local. Neste cenário, pesquisadores têm desenvolvido sistemas de materiais intumescentes, que podem incluir revestimentos para aço, papel, materiais têxteis e poliméricos.

Um sistema intumescente tem a finalidade de retardar o fogo. Quando o material é aquecido a uma temperatura superior a temperatura crítica, ocorre o inchamento e posteriormente, a expansão do composto polimérico. A combustão do polímero é interrompida em sua fase inicial com a degradação térmica dos componentes de forma cooperativa, devido a uma sucessão de reações ocasionadas pelo aumento da temperatura no objeto. Essa ação resulta em uma camada carbonosa que atua como uma barreira térmica e física que protege o material subjacente do fluxo de calor e impede a transferência de massa entre o gás e a fase condensada [18, 19]. A Figura 1 (adaptada de Mesquita *et al.*[20]) mostra um exemplo de material intumescente onde pode-se observar a expansão resultante da exposição do material à uma fonte de calor.



Figura 1: Expansão resultante do material intumescente quando exposto ao calor.

Os sistemas intumescentes consistem de três principais componentes: um ácido inorgânico (ou um reagente que gera ácido ao ser aquecido), uma fonte de carbono e um composto que se decompõe a uma determinada temperatura para que ocorra a expansão do material [6-9, 18]. A resina utilizada no processamento do sistema intumescente irá definir qual será o material resultante e onde ele pode ser empregado. Novos produtos recentemente

sintetizados ou derivados de fontes naturais, se revelaram uma boa alternativa aos reagentes tradicionais utilizados regularmente.

Segundo Alongi *et al.* [18], o primeiro artigo a abordar o fenômeno de intumescência foi publicado em 1971 por Vandesall. No entanto, Vandersall [21] afirma que a tecnologia começou a ser desenvolvida em 1938, período em que se tem registro da primeira referência literária. Até então a funcionalidade era aplicada apenas em revestimentos. Camino *et al.* [22] na década de 1980 expandiram o estudo de intumescência para polímeros termoplásticos, o que foi de grande utilidade para as indústrias da década seguinte desenvolverem novos materiais.

3.2 Tinta líquida

A tinta líquida, geralmente viscosa, é composta de resina, solvente e aditivos (Figura 2, adaptada de Fazano C. A. T. [23]). Também pode conter em sua formulação pigmentos e cargas dispersos na matriz não-volátil, que ao sofrer o processo de cura (ou evaporação de solvente) forma um filme opaco e aderente ao substrato. [24, 25].

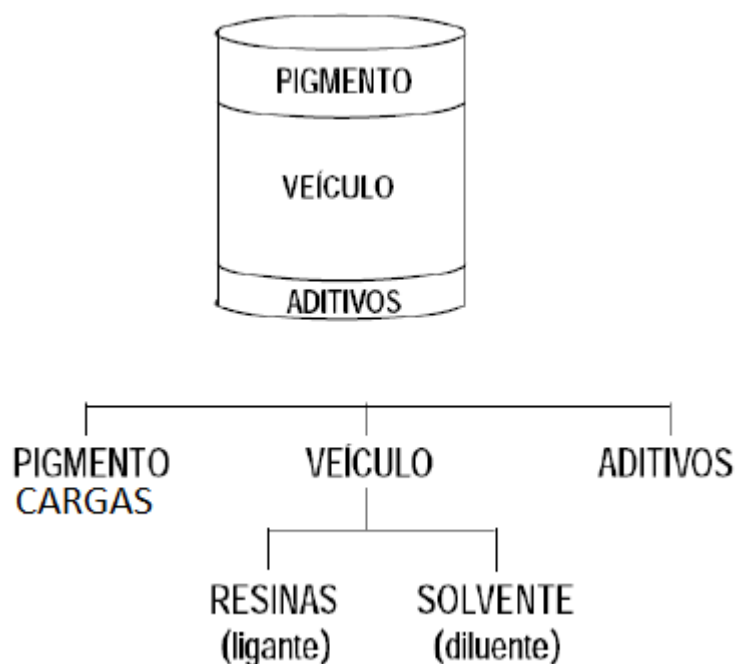


Figura 2: Composição de uma tinta líquida.

Por muito tempo, as tintas foram empregadas com finalidade estética. Posteriormente, quando introduzidas em países em que as condições climáticas são mais rigorosas, o aspecto de proteção ganhou mais importância [24].

A tinta que atua na indústria e na construção civil tem como prioridade proteger o patrimônio da ação deterioradora do meio em que está exposto [24]. No mercado existe uma variedade de tintas funcionais, como por exemplo, revestimentos que agem na proteção contra incêndios.

3.2.1 Tintas intumescentes

Tintas intumescentes são usadas em estruturas de aço para reduzir os danos causados por um incêndio através de uma película que protege a superfície metálica. O revestimento é menos invasivo que outros materiais com a mesma propriedade, pois dispõe de uma fácil aplicação e um bom acabamento de superfícies.

Quando a tinta funcional é exposta à chama ou ao calor severo, ocorre uma redução da densidade do material intumescente. Simultaneamente é constatada uma expansão generalizada do revestimento, com espessura de 5 a 100 vezes o valor original, absorvendo o calor e protegendo o elemento estrutural de deformações excessivas [26].

Na formulação de tintas intumescentes, além da resina e dos três reagentes elementares para a funcionalidade, poderão ser utilizados aditivos e pigmentos como uma tinta comum. Para aumentar o desempenho da tinta, geralmente são adicionados componentes (aditivos) que potencializam suas propriedades quando combinados com os demais reagentes, podendo atribuir ao material um efeito sinérgico. Alguns pigmentos também podem alterar a performance do revestimento e conferir homogeneidade ao material.

3.2.2 Mecanismo geral da tinta intumescente

A tinta intumescente é estável até cerca de 180°C. Quando é atingido esse limite de temperatura, inicia-se o processo de intumescência. Alguns autores confirmam que o revestimento funcional promove um isolamento progressivo conforme o aumento da temperatura.

Durante o processo ocorrem alguns eventos em determinadas condições. O primeiro instante, quando as temperaturas são menores que 300 °C, é identificado como o período de início da fusão do material. Ao atingir uma temperatura entre 300 e 420 °C há a ocorrência da maioria das reações de intumescência. Acima de 420 °C o material se carboniza, adquire um aspecto esponjoso e reologicamente estável [27].

Quando a película do revestimento é submetida a um fluxo de calor elevado, o aumento da temperatura faz com que o ácido inorgânico presente na composição seja liberado e passe a agir na esterificação de compostos de cadeia rica em carbono. Na Figura 3 (adaptado de Lai *et al.* [28]) é mostrado o mecanismo de uma tinta intumescente. Geralmente, é utilizado a melamina como agente de expansão que ao ser submetida a altas temperaturas produz triazinas, como o composto melam [29]. O fosfato de trifenila usado como aditivo retardante de chama, libera compostos fosforados em situações críticas de calor severo, como o ácido pirofosfórico [30]. Já a decomposição térmica da resina tem como produto diversos radicais livres [31]. A mistura de reagentes, com determinada temperatura e viscosidade, produz gases de expansão no interior da matriz viscoelástica. O éster formado anteriormente decompõe-se depois que ocorre a desidratação para formar o resíduo inorgânico carbonoso [11]. A formação do carvão ocorre através de reações de reticulação que diminuem a produção de elementos voláteis [32]. Os gases liberados pela degradação do agente de expansão (e de outros componentes da tinta) se dispersam lentamente na massa fundida, altamente viscosa e no formato de pequenas bolhas [18], com diâmetro de aproximadamente 10-60 microns [5]. O material resultante tem um aspecto esponjoso e altamente poroso mesmo após o endurecimento da matriz polimérica, momento em que a reação se conclui.

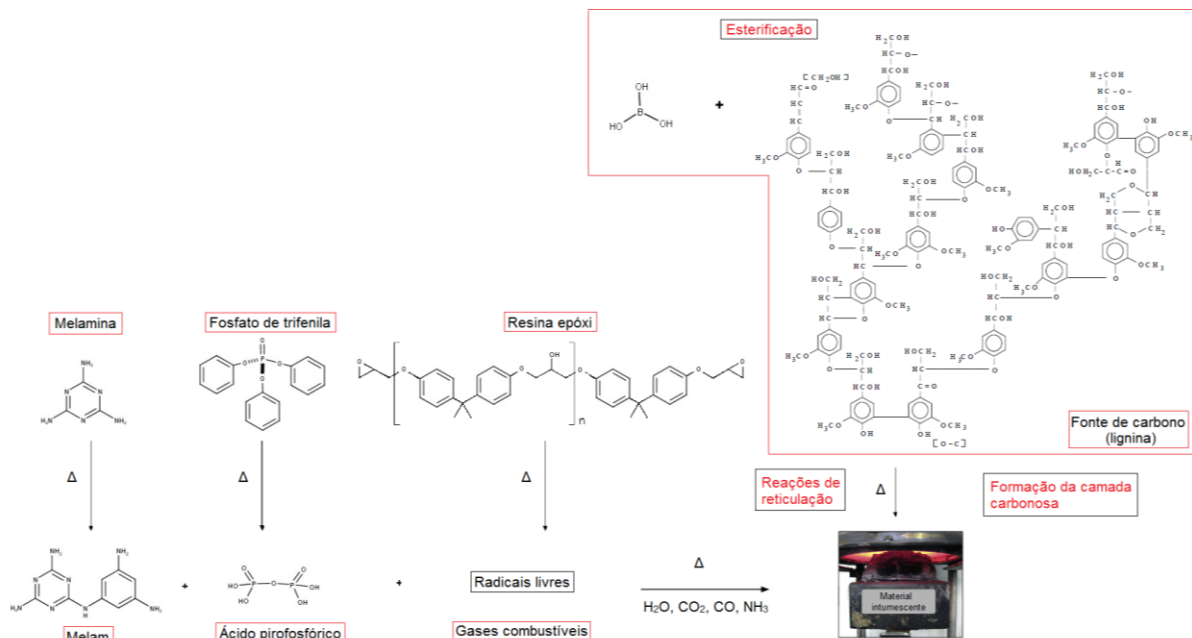


Figura 3: Mecanismo intumescente.

A condutividade térmica e o caráter intumescente dependem da estrutura da camada carbonosa e da distribuição de interstícios no interior do revestimento degradado [18].

Quando a porosidade do carvão final for elevada, sua estrutura irá conduzir pouco calor. A camada superficial com baixa condutividade térmica irá conter o fluxo de energia no interior do material e impedir a liberação dos gases oriundos da deterioração do revestimento. O tamanho e a localização das microbolhas de ar também influenciam na eficiência da tinta intumescente. Para um revestimento ideal, os poros da região carbonosa devem ser fechados, de tamanho proporcional, esféricos e uniformemente distribuídos no volume do material (Figura 4, adaptada de Alongi *et al.* [18]) [33].

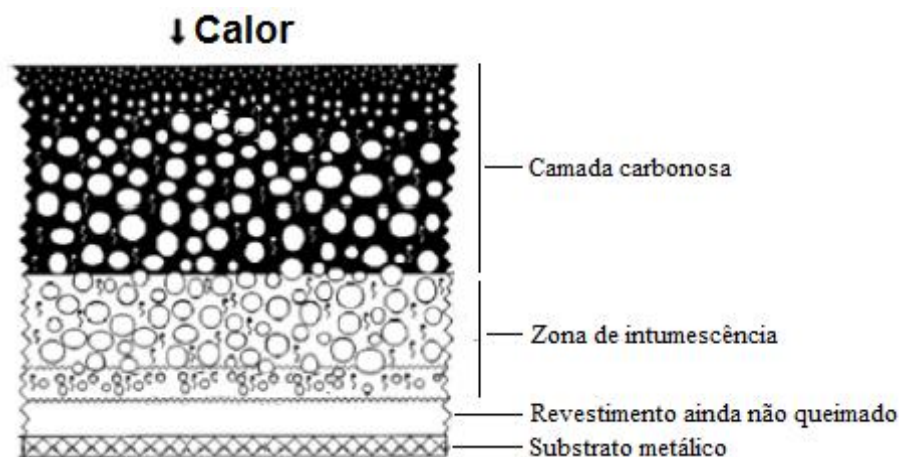


Figura 4: Formação de micro bolhas em um revestimento intumescente aplicado em um substrato metálico.

3.3 Revestimentos com propriedades anti-chama comerciais

Tradicionalmente, os revestimentos comerciais com características anti-chama se assemelham a argamassa. Esse material apresenta algumas limitações como a massa e a espessura da película seca, pois pode conter em sua formulação cimento portland, vermiculita e gesso, o que lhe confere forte tendência à rachaduras e sua aderência ao substrato cai significativamente em um incêndio [34].

Revestimentos intumescentes inorgânicos formulados com silicatos alcalinos se expandem em contato com o fogo formando uma camada carbonosa de sílica hidratada através de uma reação de desidratação. Tais revestimentos podem perder sua eficácia com o tempo em alguns ambientes, pois são sensíveis ao dióxido de carbono e à água [35]. Nessa classe de revestimentos é comum o uso de silicato de sódio, silicato de potássio, carbetto de silício, entre outros [34].

Para os revestimentos orgânicos é necessário fonte ácida, fonte de carbono e agente de expansão na composição. Os reagentes mais utilizados como fonte de carbono são: pentaeritritol, amido, dextrina, sorbitol, etc [18, 34]. É comum em revestimentos orgânicos a presença de aditivos a fim de aumentar a performance intumescente. Os aditivos antichama halogenados são amplamente utilizados na indústria, assim como o cianurato de melamina e compostos fosforados que também são muito comuns na formulação de revestimentos comerciais. Alongi *et al.* [18] destacam alguns compostos promissores como nano tubos de carbono, grafeno e grafite expansível para o aumento da performance anti-chama.

3.3.1 Grafite expansível

O grafite expansível (Figura 5) é um aditivo intumescente altamente poroso formado por átomos de carbono unidos uns aos outros em camadas. O aditivo é utilizado em sistemas intumescentes devido à seu comportamento retardante de chama. Ao ser aquecido, o grafite expande-se, gerando uma camada volumosa que auxilia a matriz polimérica, protegendo o substrato do calor [36].



Figura 5: Grafite expansível (Grafexp 9560-150).

Duquesne *et al.* [37] afirmam que ocorre um efeito sinérgico entre o grafite e o ácido sulfúrico. O processo redox que ocorre entre o aditivo e o ácido contribui para a formação de gases que auxiliam no fenômeno de intumescência. Alongi *et al.* [18] relatam a contribuição do grafite expansível para a isolamento térmica da camada carbonosa de diversos materiais intumescentes.

3.4 Revestimentos não agressivos ao meio ambiente

A maioria dos revestimentos intumescentes disponíveis atualmente no mercado contém derivados de halogênios em suas composições. Quando a chama de um incêndio entra em contato com a película protetora, ocorre a liberação de elementos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, devido à quantidade excessiva de fumaça tóxica e corrosiva liberada na combustão do material [38-40].

Diversas alternativas estão em estudo a fim de substituir os reagentes prejudiciais que atuam como fonte ácida, fonte de carbono, agente de expansão ou aditivos amplamente utilizados em formulações tradicionais. Alongi *et al.* [18] propõem diversos compostos, recentemente sintetizados ou derivados de fontes naturais, que possuem efeitos sinérgicos com os demais reagentes e substituem ao menos um dos componentes essenciais que possam agredir a natureza.

O ácido desoxirribonucleico (DNA) [41-43] e a caseína [44] são alguns exemplos encontrados na literatura, como opções para materiais retardantes de chama. A molécula de DNA pode ser considerada um retardante de chama intrínseco, devido à presença dos três principais componentes químicos de uma formulação intumescente. Já a caseína atua na formação de um resíduo carbonoso resistente ao fluxo de calor. Feng *et al.* [45] descreveram a substituição do pentaeritritol (fonte de carbono bastante utilizada) por um composto orgânico chamado β -ciclodextrina, um carboidrato complexo, composto de unidades de glicose. Quian *et al.* [8] propuseram o uso de chá saponina, um extrato natural, como fonte de carbono e agente de expansão em revestimentos intumescentes.

A indústria de materiais incentiva o uso de revestimentos verdes, que utilizam insumos econômicos e ecológicos derivados de fontes sustentáveis. Livres de elementos danosos à sociedade, e muitas vezes já utilizados anteriormente. Reagentes ambientalmente corretos estimulam estudos para que a tecnologia de novos revestimentos alcance uma eficiência semelhante aos demais, já consolidados no mercado.

3.5 Biomassa e sustentabilidade

A biomassa é oriunda de organismos vivos. Estes incluem restos de madeira ou resíduos agrícolas derivados de compostos lignocelulósicos e outros rejeitos orgânicos acumulados em larga escala na natureza. Geralmente esse material é pouco aproveitado, o que lhe confere baixo custo [46].

Nos últimos anos houve uma crescente busca por produtos provenientes da natureza que possam exercer um rendimento similar aos utilizados comercialmente com a finalidade de não causar danos ambientais, seja através do gerenciamento de resíduos ou pelo esgotamento de recursos não renováveis. Em um futuro próximo, produtos sustentáveis poderão substituir, parcial ou totalmente, componentes químicos com as vantagens de um baixo custo e impacto ambiental positivo [10].

A sustentabilidade é vista, muitas vezes, como um objetivo almejado de desenvolvimento científico e de gestão ambiental. Tal termo tem sido utilizado em diversas discussões e em numerosos contextos, desde o conceito de rendimento máximo sustentável na gestão da biomassa, até à visão de uma sociedade colaborativa com uma economia cíclica [47]. A Figura 6 (adaptada de Pardini A. F.[48]) sugere um ciclo de gestão para a biomassa, em que rejeitos já utilizados, ao invés de se acumularem em aterros por um extenso período, contribuam para a produção e processamento de novos insumos.

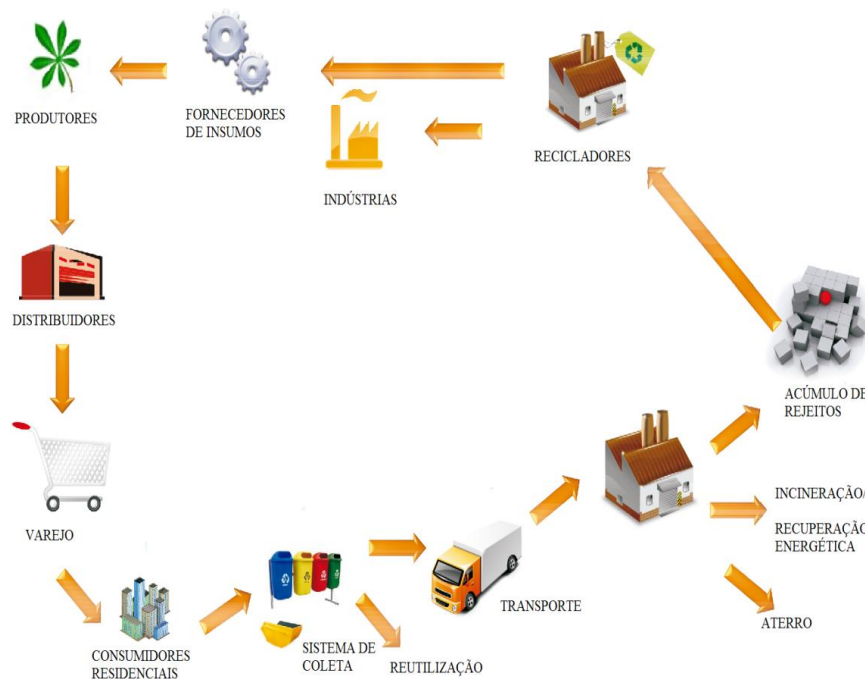


Figura 6: Ciclo de gestão da biomassa.

O conhecimento e a tecnologia de processamento de algumas biomassas já estão presentes no mercado industrial, exigindo apenas pequenos investimentos financeiros, de modo que o custo mínimo da biomassa seja explorado. O emprego de iniciativas que visam uma imagem ambientalmente correta desencadeia uma série de benefícios, como subsídios e financiamentos concedidos em prol de uma boa repercussão para a empresa [10].

3.5 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica (Figura 7, adaptada de Rubin, E.M.[49]) é a matéria-prima renovável mais rica da biosfera. A mesma é obtida a partir de resíduos herbáceos e lenhosos [50, 51]. É constituída de polímeros naturais (celulose, hemicelulose e lignina), além de extrativos e minerais misturados na estrutura do vegetal [52].

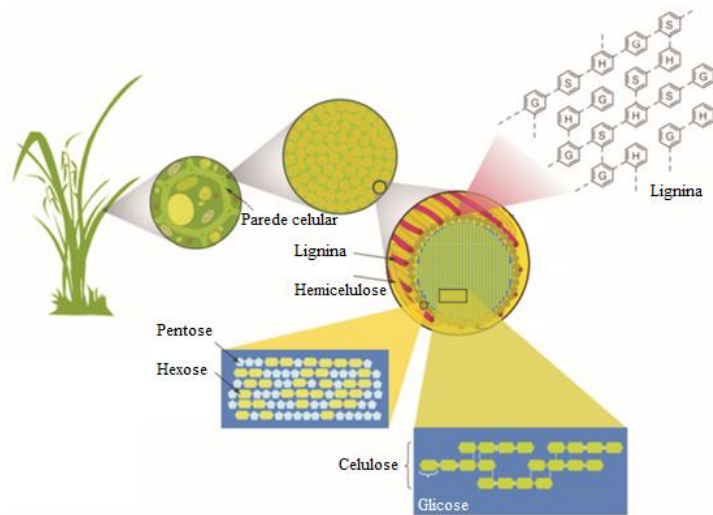


Figura 7: Estrutura da biomassa lignocelulósica.

Os sistemas lignocelulósicos estão recebendo uma atenção especial com foco no desenvolvimento de materiais funcionais e ferramentas úteis para a otimização de processos tecnológicos, como polímeros e compósitos biodegradáveis [53]. Subprodutos de culturas estão sendo explorados com a intenção de aproveitar a biomassa em sua totalidade, atribuindo um valor maior para a celulose, hemicelulose e lignina.

3.5.1 Celulose

A celulose (Figura 8, adaptada de Santos, F.A., *et al.* [54]) corresponde a aproximadamente 40% de toda a fonte de carbono disponível na biosfera e é elemento base para a biomassa. Está presente em compostos de origem vegetal e organismos primitivos, formando entre 20 a 99% da sua natureza.[55]

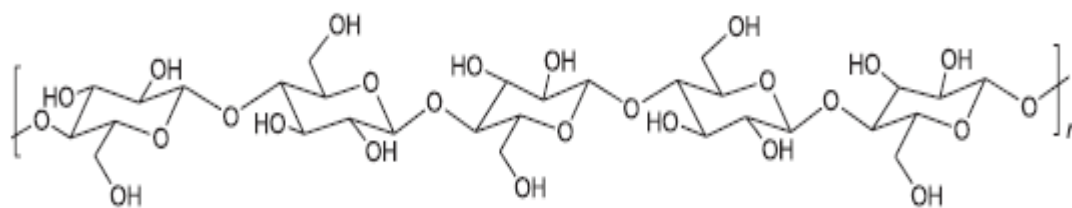


Figura 8: Representação da molécula de celulose.

A celulose é um polímero natural homopolissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que cada unidade repetitiva contém três grupos hidroxila que atribuem à mesma a facilidade de formação de ligações de hidrogênio que regem propriedades, como a de empacotamento cristalino [56]. A estrutura celulósica possui regiões de fibrilas ordenadas (cristalinas) e com fibrilas desordenadas (amorfas).[57] Na extensão cristalina, as fibras são mais rígidas, resistentes à tensão e à adsorção em diversos solventes na temperatura ambiente [58], enquanto que na região amorfa, a fibra é mais resiliente [59].

As fibras de celulose intumescem ao entrar em contato com a água e com alguns solventes. O intumescimento pode ser intercristalino, em que o solvente penetra na região amorfa da celulose e nos espaços entre as regiões desordenadas. Neste caso, o mais comum é o inchamento da celulose em água. O solvente também pode penetrar nas regiões cristalinas, ocorrendo assim o intumescimento intracristalino, que pode ser consumado com soluções de alguns sais ou soluções concentradas de ácidos e bases fortes [55, 60].

3.5.2 *Hemicelulose*

As hemiceluloses são também conhecidas como polioses e constituem um dos principais componentes da parede celular vegetal [58], correspondendo 15 a 35% da estrutura orgânica [52, 59]. As hemiceluloses, são polissacarídeos que participam de uma classe de polímeros heterogêneos, contendo 15-35% da biomassa vegetal de pentoses, hexoses e ácidos urônicos [61].

Diferentes subclasses de hemiceluloses podem ser identificadas a partir do estágio de desenvolvimento do vegetal e de sua espécie. Algumas dessas subclasses são úteis para fortalecer a parede celular mediante ligações covalentes com a lignina e de ligações de hidrogênio com a celulose [59].

Geralmente, as hemiceluloses consistem em cadeias moleculares mais curtas com um grau de polimerização inferior a 200. Todas apresentam diferenças quanto à estrutura entre as várias espécies e tipos de células da biomassa vegetal. A principal função da hemicelulose é ligar as microfibrilas de celulose e fortalecer a parede celular [61]. A Figura 9, adaptada de Santos, F.A., *et al.* [54] mostra uma representação da molécula de hemicelulose.

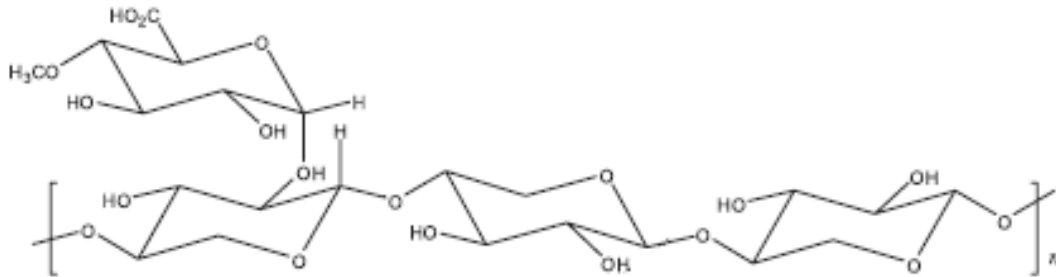


Figura 9: Representação da molécula de hemicelulose.

3.5.3 Lignina

A lignina é a segunda macromolécula mais abundante em materiais lignocelulósicos e corresponde de 20 a 30% da parede celular vegetal [62]. A mesma, possui uma cadeia ramificada, estrutura amorfa e tridimensional [63] de carbono muito complexa, atribuindo rigidez ao material [58].

A lignina pode ser considerada como um polifenol, organizado de forma irregular com várias unidades de fenilpropano [63]. O caráter hidrofóbico é resultado da natureza aromática dos grupos fenólicos [62].

Como a celulose e a hemicelulose, a lignina também não possui uma estrutura universal para todas as espécies orgânicas [62], a formação da macromolécula não segue um mecanismo ordenado, e sim uma junção aleatória [64]. Na Figura 10 (adaptada de Fengel, D. e Wegener G. [64]), é proposto uma estrutura para a lignina

Em casos específicos como os processos de polpação e de branqueamento, a lignina é extraída da madeira representando uma potencial fonte de carbono. Mais de 35 milhões de toneladas do elemento são coletados por ano para fins químicos e energéticos [64].

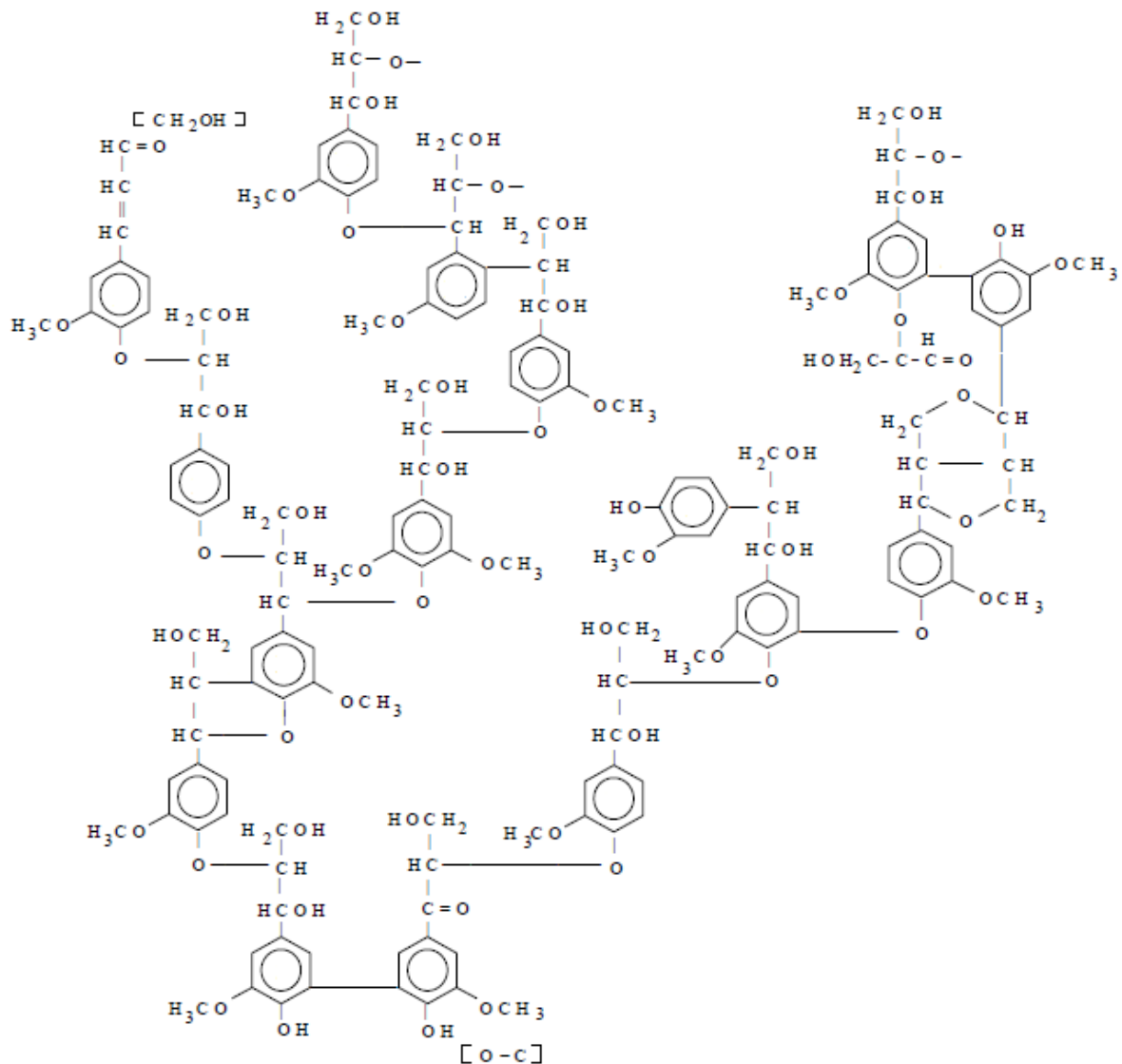


Figura 10: Representação esquemática para a molécula de lignina.

3.6 Casca de caroço de pêssego

O pêssego (*Prunus persica L.*) [65] é um fruto pertencente a família *Rosaceae* que se adapta em regiões de clima temperado [66]. No Brasil, o estado que mais produz pêssego é o Rio Grande do Sul, com aproximadamente 42% da produção do país, com área maior que 10 000 hectares destinada exclusivamente ao cultivo desse fruto [67].

O plantio de pêssego e a sua industrialização fornecem principalmente três resíduos: o caroço, a casca e a polpa do fruto. São produzidos cerca de 30 000 toneladas de caroço de pêssego ao ano. A maior parte dos pêssegos utilizados na indústria alimentícia têm o caroço descartado durante o processamento, e frequentemente o resíduo é queimado ou acumulado

em aterros de resíduos sólidos [68]. Devido à grande disponibilidade dos caroços do fruto, estudos que utilizam o material para produção de energia [69] e carvão ativado [70, 71] estão em pleno desenvolvimento. Na Figura 11 é possível observar o fruto pêsego e seu principal resíduo, o caroço.

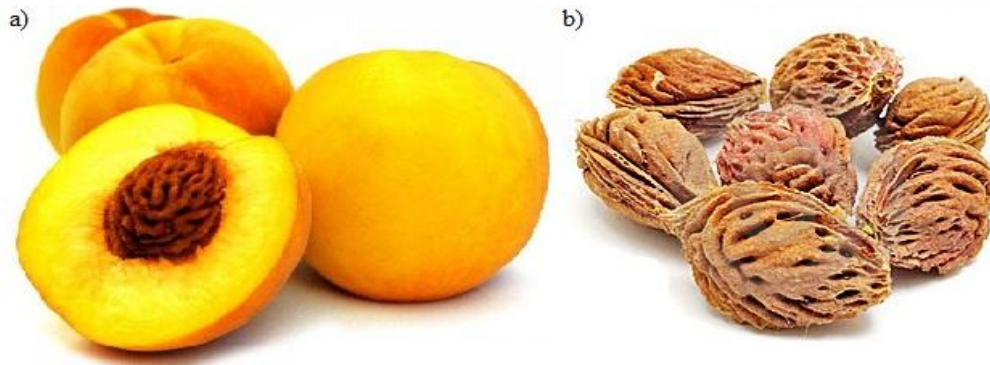


Figura 11: a) Fruto pêsego e b) Caroço de pêsego.

3.7 Fibra de coco

O coco é fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*), uma planta da família *Palmae* natural da Ásia, [72] e o seu crescimento ocorre principalmente em regiões tropicais [73, 74]. A produção de resíduos na região nordeste do Brasil corresponde a aproximadamente 729 000 toneladas de casca e cerca de 1 567 000 toneladas de rejeitos totais [75].

Fibras naturais, como a da casca de coco verde são quase inertes e possuem elevada porosidade, o que atribuem ao material excelentes propriedades eletroquímicas [74]. Em geral, também são úteis para reforçar polímeros termofixos e termoplásticos, por terem alta resistência e baixa densidade [76]. Basak *et al.* [77] estudaram o efeito sinérgico da casca de coco verde com ácido bórico no papel. O processo relatado pelos pesquisadores mostra que a mistura, além de ser mais econômica, possui boas propriedades retardantes de chama. Na Figura 12 são mostrados o fruto coco verde e a fibra do fruto.

A fibra de coco verde tornou-se um problema ambiental, pois possui um baixo aproveitamento. Subproduto do consumo e da indústria alimentícia, o coco verde possui 80 a 85% de sua massa bruta, sem aplicação imediata [78]. O material residual do fruto requer um período, de no mínimo, oito anos para se decompor, e quando não ocorre o descarte correto pode ocasionar a redução da atividade de aterros sanitários, além de causar poluição nas águas doces [79].



Figura 12: a) Fruto coco verde e b) Fibra de coco.

3.8 Resíduo de pinheiro da indústria moveleira

Pinus sp. trata-se de um dos gêneros mais amplos de gimnospermas. As espécies desse gênero são de fácil cultivo em terras homogêneas e bastante empregadas em reflorestamentos. A pluralidade de necessidades ecológicas das numerosas espécies atribui importância mundial ao gênero [80].

Os diferentes tipos de pinheiros são organizados quanto a características das folhas, cones e sementes. A composição química, estrutura, propriedades físicas e mecânicas mudam de forma considerável entre as espécies e até mesmo entre diferentes partes de uma mesma árvore [81].

O pinheiro pode ser completamente aproveitado, desde a confecção de artefatos de marcenaria até o processamento da celulose e da resina [80]. A resina proveniente do *Pinus* é utilizada para a elaboração de produtos químicos como a acetona, vernizes e solvente terebentina para tintas [82].

Devido à qualidade da madeira produzida, o pinheiro é valorizado há bastante tempo na construção civil e na fabricação de móveis [80]. Segundo Mano *et al.* [83], a indústria moveleira emprega amplamente restos de madeira, tais como lascas, lâminas e partículas. Tais resíduos são utilizados na fabricação de madeira reconstituída como laminados, chapas e aglomerados. A Figura 13 mostra uma silvicultura de pinheiro e o resíduo da espécie na indústria moveleira.



Figura 13: a) Pinheiros e b) Resíduo da indústria moveleira de pinheiro.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.5 Materiais

Para a elaboração das tintas intumescentes foram utilizados a resina epóxi Araldite 488 N40 (Huntsman, Alemanha), fosfato de trifenila (TPP) (Tokyo Chemical Industry, Japão), ácido bórico (Synth, Brasil), melamina (Sigma-Aldrich, EUA), dióxido de titânio (TiO_2) (Polimerum, Brasil). Foi utilizado o solvente metil-etil-cetona (MEK) (produtos químicos MBN, Brasil) na fabricação das tintas, enquanto que para a limpeza dos materiais foi usado o solvente acetona.

As biomassas de casca de caroço de pêssego, fibra de coco e resíduo de pinheiro da indústria moveleira foram cedidas pelo laboratório de química ambiental da UFRGS. Também foi utilizado o grafite expansível Grafexp 9560-150 (Nacional de grafite Ltda, Brasil). O grafite expansível adicionado à tinta possui um índice de expansão de 171 mL/g com um valor típico de 99,3% de retenção em malha ASTM 140#.

4.6 Amostras

4.6.1 *Preparo das biomassas*

Antes do preparo da tinta, o caroço de pêssego foi martelado para separar a casca da amêndoa. Posteriormente, as cascas foram moídas como as demais biomassas por um moedor de facas com malha de 0,25 mm a fim de uniformizar a granulometria. A biomassa de fibra de coco não foi totalmente moída, pois algumas fibras passavam inteiras pela malha sem virar pó.

4.6.2 *Procedimento de preparo das amostras de tintas intumescentes com biomassa*

As composições das amostras testadas estão apresentadas na Tabela 1. Todas as porcentagens estão relacionadas com o teor de sólidos da resina. Inicialmente, a resina epóxi foi adicionada em um dispersor Dispermat N1 (VMA-GETZMANN GMBH, Alemanha) e, posteriormente foi adicionada a melamina, o ácido bórico, o TPP, o TiO_2 e a biomassa.

Tabela 1: Composição do branco e das tintas intumescentes formuladas com biomassa.

<i>Tintas</i>	<i>Resina (%)</i>	<i>Biomassa (%)</i>	<i>Melamina (%)</i>	<i>Ácido bórico (%)</i>	<i>TPP (%)</i>	<i>TiO₂ (%)</i>
<i>Branco</i>	77,0	-	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>Baixa concentração de biomassa</i>						
<i>CCN3</i>	74,0	3,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>MDP3</i>	74,0	3,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>PEA3</i>	74,0	3,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>Concentração intermediária de biomassa</i>						
<i>CCN6</i>	71,0	6,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>MDP6</i>	71,0	6,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>PEA6</i>	71,0	6,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>Alta concentração de biomassa</i>						
<i>CCN9</i>	68,0	9,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>MDP9</i>	68,0	9,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>PEA9</i>	68,0	9,0	6,5	6,5	3,5	6,5

Amostras CCN3, CCN6 e CCN9 foram formuladas com fibra de coco, nas concentrações 3%, 6% e 9% respectivamente. Amostras PEA3, PEA6 e PEA9 foram formuladas com casca de caroço de pêssego, nas concentrações 3%, 6% e 9% respectivamente. Amostras MDP3, MDP6 e MDP9 foram formuladas com resíduo de madeira, nas concentrações 3%, 6% e 9% respectivamente.

A tinta em preparo (Figura 14) foi mantida sob agitação constante durante 30 minutos a 3000 rpm com a adição de MEK para o ajuste da viscosidade.



Figura 14: Preparo da tinta intumescente.

4.6.3 Procedimento de preparo das amostras de tintas intumescentes com biomassa e grafite expansível

As formulações das amostras submetidas ao teste de resistência a chama estão apresentadas na Tabela 2. As porcentagens dos reagentes estão relacionadas com o teor de sólidos da resina. Primeiramente, a resina epóxi foi adicionada ao dispersor, em seguida, foi adicionada a melamina, o ácido bórico, o TPP, o TiO_2 , a biomassa e o grafite expansível. A tinta em preparo foi mantida em agitação constante por 30 minutos a 3000 rpm após adição de todos os reagentes, aos poucos foi adicionado MEK para o ajuste da viscosidade do revestimento.

Tabela 2: Composição do branco e das tintas intumescentes formuladas com biomassa de casca de caroço de pêsego e grafite expansível.

<i>Tintas</i>	<i>Resina (%)</i>	<i>Biomassa (%)</i>	<i>Grafite expansível (%)</i>	<i>Melamina (%)</i>	<i>Ácido bórico (%)</i>	<i>TPP (%)</i>	<i>TiO₂ (%)</i>
<i>Branco</i>	77,0	-	-	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>PEA6</i>	71,0	6,0	-	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>EG</i>	71,0	-	6,0	6,5	6,5	3,5	6,5
<i>EG PEA6</i>	71,0	3,0	3,0	6,5	6,5	3,5	6,5

Amostra PEA6 foi formulada com casca de caroço de pêsego na concentração de 6%. Amostra EG foi formulada com grafite expansível na concentração de 6%. Amostra EG PEA6 foi formulada com 3,0% biomassa de casca de caroço de pêsego e 3,0% de grafite expansível.

4.6.4 Preparação dos corpos de prova

As tintas foram aplicadas em placas de aço 1010 com tamanhos de 100 mm × 100 mm × 1 mm, previamente polidas com lixa nº 100 e desengraxadas com acetona. Placas de alumínio com 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de altura foram utilizados como moldes para delimitar a espessura do revestimento. A tinta foi aplicada com o auxílio de uma espátula (Figura 15). A secagem das amostras foi feita à temperatura ambiente durante 48 horas. Conforme verificava-se a evaporação do solvente no revestimento, o processo de aplicação das tintas era repetido para que a espessura final do filme seco adquirisse a altura de 1,5 mm.



Figura 15: Aplicação da tinta nos corpos de prova.

4.7 Ensaio de resistência à chama

A variação de temperatura foi acompanhada por um termopar do tipo K (Thermomax, Brasil) na região oposta ao maçarico VersaFlame 2200 (Dremel, Alemanha) no substrato metálico. A chama aplicada sobre a película seca da tinta teve duração de 30 minutos a uma distância de 2,5 cm. O gás utilizado no maçarico foi o butano, que atinge uma temperatura máxima de chama próxima de 1150 °C. O teste de resistência à chama (Figura 16) foi realizado para cada amostra em triplicata.

É registrado a temperatura máxima alcançada pelo revestimento durante o intervalo de exposição ao fluxo de calor. Já a taxa de aquecimento para as amostras é determinada por regressão linear das temperaturas nos primeiros 5 minutos e não tem relação direta com a temperatura máxima. E para a análise do tempo de extinção da chama foi utilizado o critério LaPol.

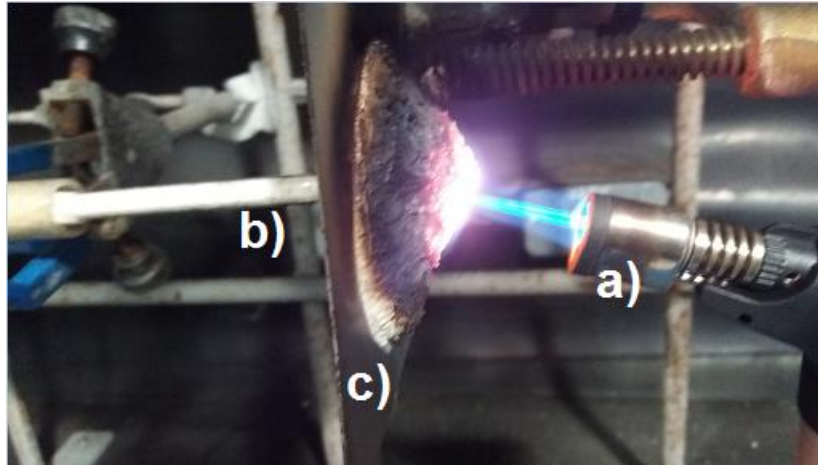


Figura 16: Teste de resistência à chama. Em a) maçarico, b) termopar e c) amostra com tinta intumescente.

4.8 Câmera termográfica

A distribuição das temperaturas na parte posterior das amostras foi registrada com a câmera termográfica Fluke Ti400 (Fluke, Canadá) na região espectral do infravermelho. As imagens foram focadas no substrato, na região oposta ao revestimento, após 20 minutos do início do teste de queima, seguindo o critério LaPol.

4.9 Expansão das amostras

Foi realizado o ensaio com câmera fotográfica digital do celular Samsung Galaxy modelo SM-J500M seguindo o critério LaPol. As amostras foram expostas em um cenário de fundo branco com uma régua disposta lateralmente para possibilitar a comparação qualitativa da expansão final dos revestimentos. As imagens foram feitas do perfil e do topo das amostras. O ensaio foi conduzido somente com as amostras que apresentaram menores temperaturas durante o teste de queima e com as amostras formuladas com grafite expansível.

4.10 Técnicas de caracterização

4.10.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

As biomassas de casca de caroço de pêssoco, fibra de coco e resíduo de pinheiro da indústria moveleira foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) a fim de avaliar uma possível presença de grupos como o cianeto e a fosfina. A análise FTIR foi realizada através da técnica de pastilha de KBr, e o aparelho utilizado foi o espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100.

4.10.2 Análise termogravimétrica

Os três tipos de biomassas, as tintas intumescentes formuladas e as cinzas coletadas após o teste de queima foram submetidas a uma avaliação da estabilidade térmica. Na análise termogravimétrica (TGA) é realizada uma monitoração da perda de massa das amostras que ocorre devido a volatilização dos subprodutos degradados em função da temperatura.

As análises foram efetuadas no aparelho TGA modelo Q50 (TA Instruments). Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (N_2) e ar sintético em um intervalo de temperatura entre 25 °C e 900 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Para a análise, foi utilizado aproximadamente 10 mg de massa da amostra (Figura 17).



Figura 17: Amostras para as análises de TGA.

Uma quantidade mínima de cada tipo de biomassa foi coletada para a realização da análise de TGA. As biomassas previamente moídas foram misturadas para uniformizar a distribuição de granulometria.

As tintas a serem analisadas foram depositadas em um filme plástico para que ocorra a evaporação do solvente. Com o auxílio de um estilete foi retirado do material lascas de tintas secas para a análise de degradação térmica.

As cinzas dos revestimentos queimados foram coletadas após o teste de resistência à chama. Posteriormente, as amostras foram maceradas para que ocorresse a homogeneização das cinzas da região expandida em sua totalidade.

4.10.3 Difração de raio-X

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada para verificar os óxidos formados no fenômeno de intumescência e avaliar uma possível alteração na superfície do aço durante o teste de resistência à chama por meio das cinzas da tinta intumescente. As cinzas coletadas (Figura 18) foram maceradas e peneiradas a fim de que a amostra estivesse em uma granulometria abaixo de 45 μm . Para a realização da DRX, com a utilização de um peso padrão, a amostra foi compactada em um porta-amostra.



Figura 18: Coleta das cinzas dos revestimentos após teste de queima.

O equipamento utilizado foi o Philips modelo X'pert MPD com radiação de CuK. Foi aplicado 40 KV e 40 mA como tensão e corrente, respectivamente. A taxa de varredura do goniômetro foi de 0,05 $^{\circ}/\text{s}$, com intervalo de varredura de 10 $^{\circ}$ a 75 $^{\circ}$. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético.

4.10.4 Microscopia óptica

A análise de microscopia óptica das amostras após o teste de resistência à chama foi realizada com o intuito de verificar as micro bolhas formadas no processo de intumescência. O equipamento utilizado foi o microscópio óptico digital de bancada Dino-lite modelo AD7013MT. Foi seguido o critério Lapol, em que foram utilizadas as escalas de 1 mm e 2 mm para os revestimentos que apresentaram menores temperaturas durante o teste de resistência à chama e 100 μm para as amostras formuladas com grafite expansível.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da resistência à chama

5.1.1 Tintas formuladas com biomassa

Nesta seção é possível observar as temperaturas atingidas durante 30 minutos de teste de queima. Na Tabela 3 é mostrado a taxa de aquecimento e a temperatura máxima das amostras formuladas neste trabalho.

Tabela 3: Resultados do teste de queima.

<i>Amostras</i>	<i>Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)</i>	<i>Temperatura máxima($^{\circ}\text{C}$)</i>
Aço sem revestimento	$370 \pm 0,6$	471 ± 4
<i>Branco</i>	$40 \pm 0,9$	185 ± 9
<i>CCN3</i>	$25 \pm 0,5$	134 ± 3
<i>CCN6</i>	$23 \pm 0,8$	140 ± 1
<i>CCN9</i>	$20 \pm 1,1$	125 ± 5
<i>MDP3</i>	$34 \pm 2,1$	161 ± 2
<i>MDP6</i>	$16 \pm 0,8$	141 ± 8
<i>MDP9</i>	$24 \pm 1,7$	124 ± 6
<i>PEA3</i>	$31 \pm 2,7$	144 ± 8
<i>PEA6</i>	$20 \pm 1,7$	125 ± 4
<i>PEA9</i>	$46 \pm 3,7$	179 ± 11

Os resultados do ensaio de resistência à chama são mostrados nos gráficos da Figura 19. As tintas formuladas com 3%, 6% e 9% são exibidas nas cores azul, verde e vermelho, respectivamente.

Na Figura 19a, observa-se que com a exposição ao calor, a amostra de aço sem revestimento intumesciente alcança rapidamente temperaturas próximas a 500 °C, em menos de 5 minutos após o início do teste. A taxa de aquecimento do aço sem revestimento é mais

alta quando comparada com a do branco e com as demais taxas de tintas formuladas com biomassa. O aço alcança uma temperatura 370 °C nos primeiros segundos, enquanto que a tinta PEA9 formulada com 9% de casca de caroço de pêsego sofre uma elevação de 46 °C/min.

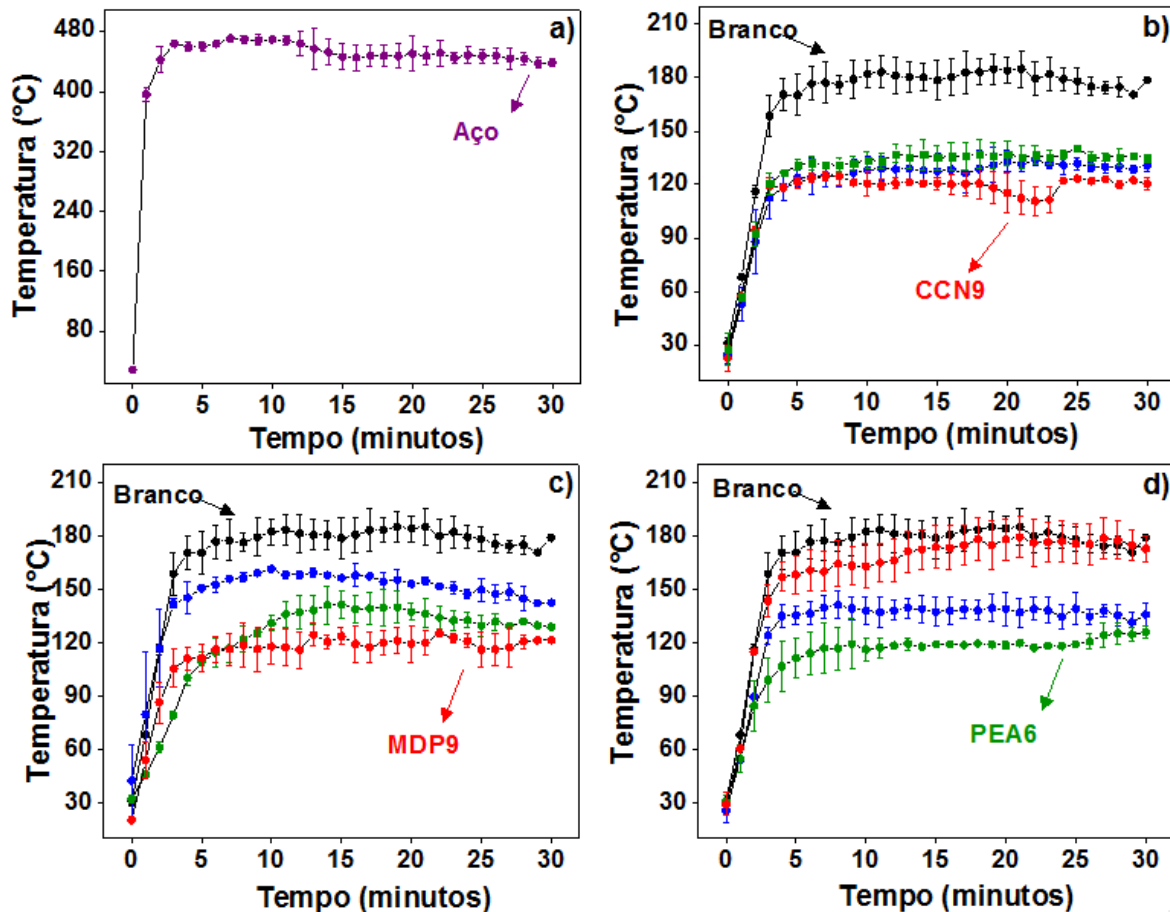


Figura 19: Temperatura (°C) versus tempo (minutos) das amostras: (a) aço sem revestimento; (b) branco, CCN3, CCN6, e CCN9; (c) branco, MDP3, MDP6, MDP9; (d) branco, PEA3, PEA6 e PEA9.

Na Figura 19b é mostrado a temperatura em função do tempo das amostras de tinta intumescente de fibra de coco: CCN3, CCN6 e CCN9. É possível observar na Tabela III, nos primeiros 5 minutos, que todas as amostras com fibra de coco sofreram um aumento de temperatura similar, porém a tinta CCN9 apresentou a menor taxa de aquecimento (20 °C/min). A amostra de tinta CCN9 apresentou um melhor isolamento térmico, pois sua temperatura máxima foi de 125 °C, com até 15 °C a menos que a amostra CCN6. Podemos afirmar que o revestimento com a concentração de 9% de fibra de coco é melhor que as amostras com 3% e 6% de biomassa na formulação.

A Figura 19c mostra a temperatura em função do tempo para as amostras de tintas formuladas com resíduo da indústria moveleira de pinheiro: MDP3, MDP6 e MDP9. As velocidades de aquecimento dos revestimentos branco e MDP3 são semelhantes nos primeiros 5 minutos do teste, já na amostra MDP6 o aquecimento é mais lento, amostra com 6% de resíduo de pinheiro aumenta 16 °C a cada minuto. A amostra de tinta MDP9 apresentou um melhor comportamento isolante, pois a temperatura máxima foi de 124 °C, 37°C a menos que a formulação de tinta MDP3. Podemos afirmar que a tinta com concentração de 9% de resíduo de madeira apresentou o melhor comportamento em relação às tintas com 3% e 6% da mesma biomassa.

Na Figura 19d é descrito o desempenho das tintas formuladas com casca de caroço de pêssego: PEA3, PEA6 e PEA9. O revestimento com a concentração intermediária de casca de caroço de pêssego (PEA6) apresentou a menor temperatura máxima de 125 °C, 60 °C a menos que PEA3. A tinta PEA6 apresentou uma taxa de aquecimento mais baixa que as outras para a mesma biomassa, 20 °C/min. Podemos concluir que o revestimento com 6% é melhor que as amostras com 3% e 9% de casca de caroço de pêssego na composição.

De uma forma geral, para o teste de resistência à chama podemos concluir através dos resultados que as tintas com melhores desempenho foram CCN9, MDP9 e PEA6. Podemos observar também que mesmo a adição de 3% de biomassa já é capaz de reduzir consideravelmente a temperatura do aço sob a chama, o que confirma a eficácia da biomassa como uma boa fonte de carbono, o que é essencial para a redução da temperatura em um sistema intumescente.

Por método semelhante, Zia-ul-Mustafa *et al.* [3] relatam uma temperatura 113 °C registrada pelo termopar após 60 minutos de teste de queima. O revestimento formulado pelos autores contém em sua composição 5% de argila e metasilicato de cálcio.

Para um mesmo intervalo de tempo, R.G. Puri e A.S. Khanna [84], descrevem uma temperatura máxima de 222 °C para o teste de resistência à chama. O revestimento utilizado no teste possui 10% de cenosferas derivadas de cinzas volantes em sua composição.

O período de propagação do fogo foi diferente para as amostras formuladas no início do teste de resistência à chama. A Tabela 4 apresenta o intervalo aproximado de permanência do fogo na superfície do revestimento. O tempo necessário para a extinção da chama é contado logo após o maçarico ligado ser posicionado em frente a amostra.

Tabela 4: Tempo de extinção de chama

<i>Amostras</i>	<i>Extinção da chama</i>
<i>Branco</i>	Moderada (3 a 4 minutos)
<i>CCN3</i>	Rápida (2 minutos)
<i>CCN6</i>	Lenta (5 minutos)
<i>CCN9</i>	Rápida (2 - 3 minutos)
<i>MDP3</i>	Rápida (2 - 3 minutos)
<i>MDP6</i>	Lenta (4 minutos)
<i>MDP9</i>	Rápida (2 minutos)
<i>PEA3</i>	Moderada (3- 4 minutos)
<i>PEA6</i>	Rápida (2 minutos)
<i>PEA9</i>	Lenta (6 minutos)

O tempo necessário para cessar a chama implica em quão rápido é formada a camada carbonosa que protege o substrato. As amostras que apresentaram maior estabilidade térmica também tiveram a chama extinguida em um menor intervalo de tempo. As tintas formuladas CCN9, MDP9 e PEA6 apresentaram uma média de 2 minutos para a extinção do fogo no material.

5.1.2 *Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssgo e grafite expansível*

A taxa de aquecimento e a temperatura máxima registrada pelo termopar na região oposta às tintas intumescentes formuladas com casca de caroço de pêssgo e grafite expansível durante o ensaio de resistência à chama são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados do teste de queima.

<i>Amostras</i>	<i>Taxa de aquecimento</i> ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	<i>Temperatura máxima</i> ($^{\circ}\text{C}$)
Aço sem revestimento	$370 \pm 0,6$	471 ± 4
<i>Branco</i>	$40 \pm 0,9$	185 ± 9
<i>PEA6</i>	$20 \pm 1,7$	125 ± 4
<i>EG PEA6</i>	$24 \pm 1,4$	136 ± 2
<i>EG</i>	$17 \pm 1,8$	137 ± 1

A Figura 20 exibe a variação da temperatura em função do tempo para as amostras de tinta intumescente com casca de caroço de pêssgo (PEA6), grafite expansível e casca de caroço de pêssgo (EG PEA6) e grafite expansível (EG) somente.

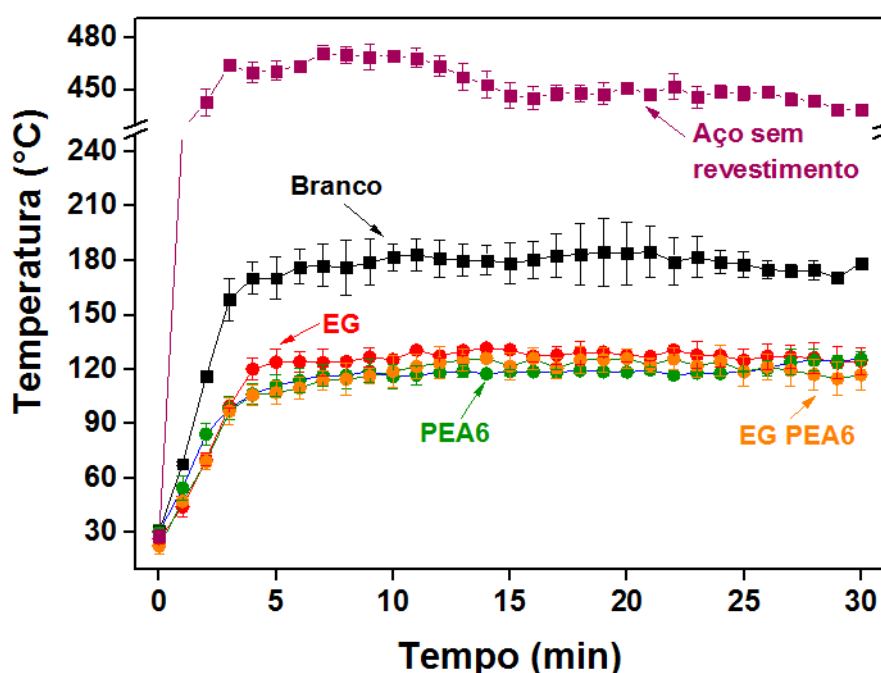


Figura 20: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) versus tempo (minutos) das amostras: aço sem revestimento, branco, PEA6, EG PEA6 e EG.

O branco e as demais tintas formuladas com biomassa ou grafite expansível apresentaram uma menor taxa de aquecimento comparado com o aço sem revestimento, que alcança temperaturas próximas a 500°C em menos de 5 minutos após o início do teste de

queima. Nos primeiros minutos, as tintas formuladas sofreram um aumento de temperatura inferior ao branco. Das três amostras, a tinta PEA6 apresentou menor temperatura máxima de 125 °C, com uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min. Já a tinta formulada com biomassa e grafite expansível (EG PEA6) apresentou uma temperatura de 136 °C e uma taxa de aquecimento de 24 °C/min. A tinta somente com o grafite expansível atingiu a maior temperatura máxima 137 °C e uma velocidade de aquecimento de 17 °C/min. Neste caso, podemos concluir que a tinta PEA6 apresentou uma melhor intumescência que as demais amostras.

Gillani *et al.* [85], descrevem o comportamento de revestimentos formulados com grafite expansível e com mineral dolomita em sua formulação. O revestimento somente com grafite alcançou uma temperatura de 260 °C, enquanto que a formulação com o mineral adicionado ao revestimento com grafite expansível protegeu o substrato por 60 minutos alcançando uma temperatura máxima de 180 °C no teste de queima.

Com uma formulação próxima à utilizada nesse trabalho para o revestimento somente com grafite expansível, Ullah *et al.* [86] afirmam que com 5,5% de grafite, o revestimento alcança 337 °C em 30 minutos e 367 °C em 60 minutos.

A Tabela 6 exhibe o tempo aproximado de propagação da chama na superfície do revestimento.

Tabela 6: Tempo de extinção de chama.

<i>Amostras</i>	<i>Extinção da chama</i>
<i>Branco</i>	Moderada (3 a 4 minutos)
<i>PEA6</i>	Rápida (2 minutos)
<i>EG PEA6</i>	Moderada (4 minutos)
<i>EG</i>	Rápida (3 minutos)

Para a amostra que apontou melhor estabilidade térmica (PEA6) foi necessário o intervalo de 2 minutos para cessar a propagação do fogo. A formação da camada carbonosa da amostra com casca de caroço de pêssego foi mais rápida que as demais amostras com o grafite expansível na formulação.

5.2 Análise termográfica

5.2.1 Tintas formuladas com biomassa

Nesta seção são apresentadas imagens registradas com a câmera termográfica da região oposta ao revestimento protetor. Na Figura 21 são apresentadas imagens do aço sem revestimento e das amostras PEA3, PEA6 e PEA9.

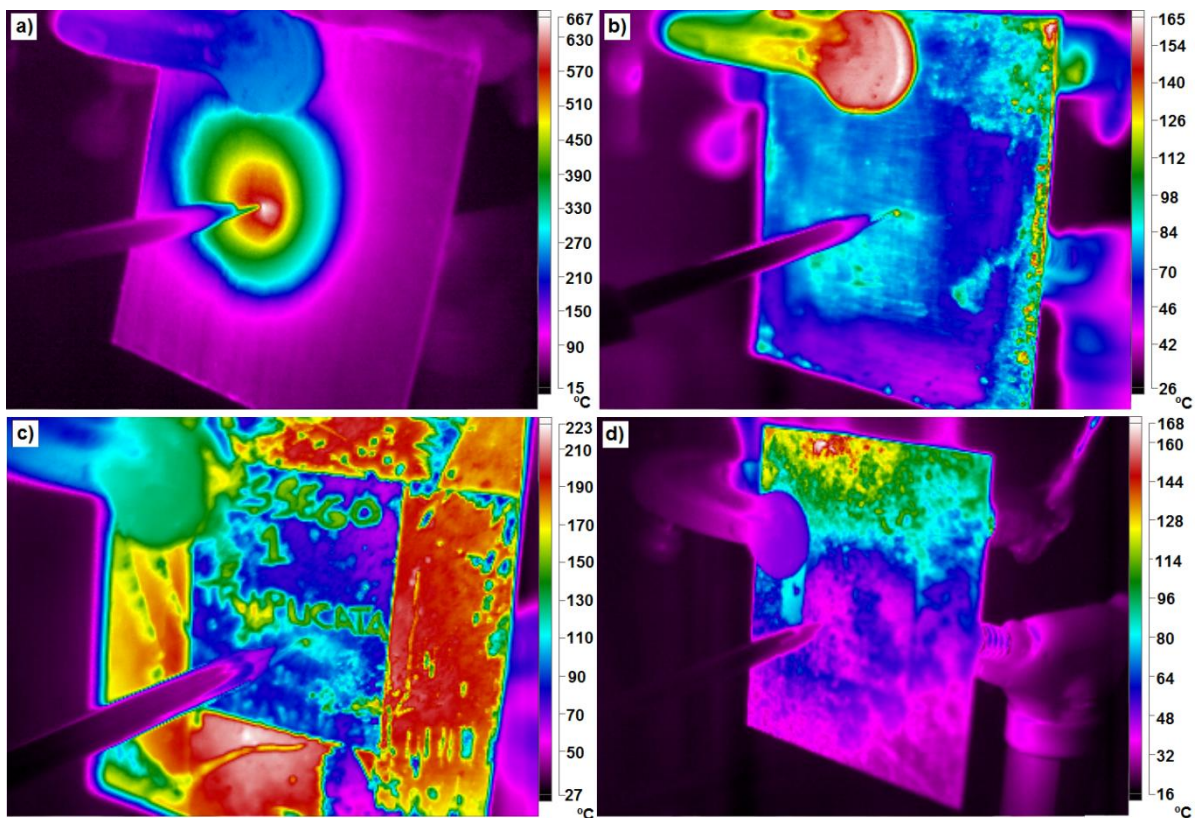


Figura 21: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b) PEA3, c) PEA6 e d) PEA9.

Como pode ser observado na Figura 21a, o centro do aço apresenta uma temperatura próxima de 667 °C, enquanto as demais amostras com a casca de caroço de pêsego em sua formulação atingiram temperaturas próximas a 100 °C na região central da placa.

A amostra PEA6 (Figura 21c) atingiu a maior temperatura máxima, de 223 °C na região periférica. Tal evento deve-se ao acúmulo de cola adesiva na placa de aço utilizada para o ajuste do molde no preparo da tinta. As temperaturas máximas das amostras PEA3 e PEA9 retratadas pela câmera termográfica foram semelhantes.

Na Figura 22 é apresentado o aço sem a tinta intumescente e as amostras CCN3, CCN6 e CCN9.

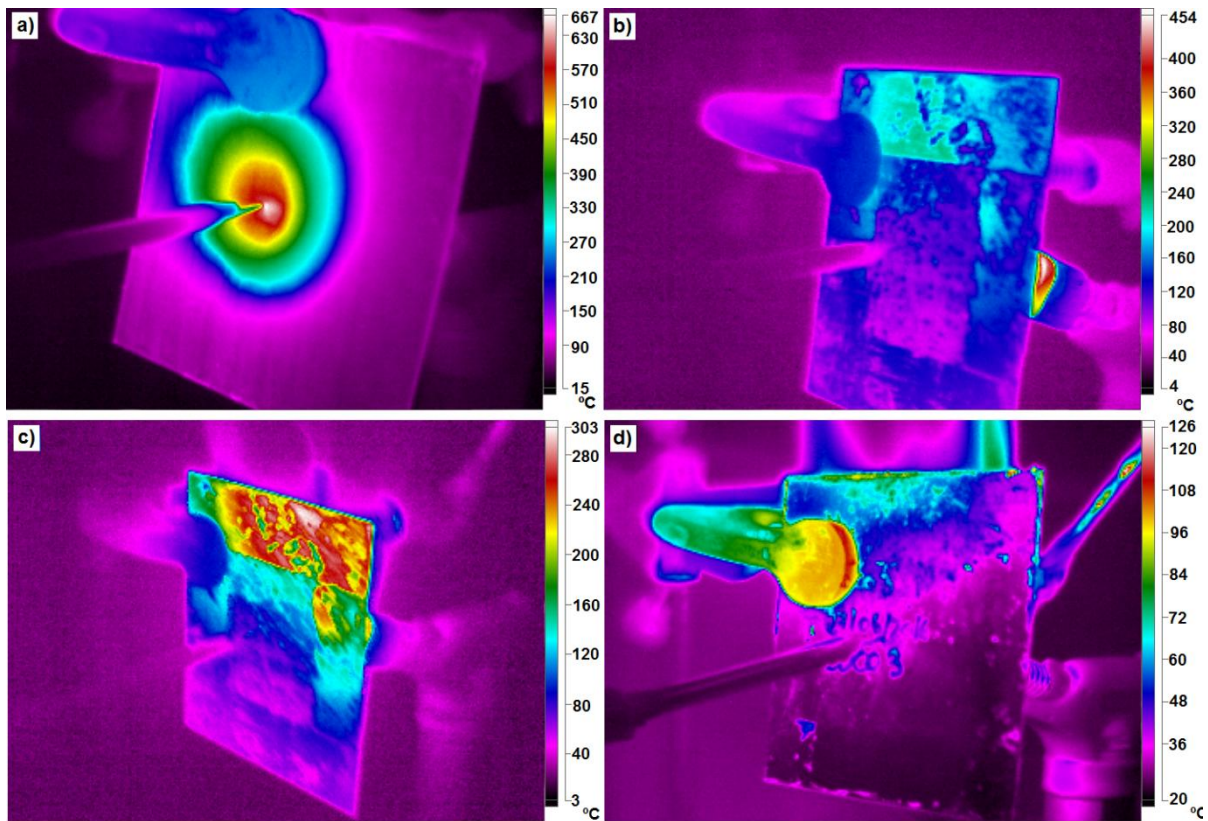


Figura 22: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b) CCN3, c) CCN6 e d) CCN9.

A temperatura na região próxima ao termopar foi de aproximadamente 160°C para amostra CCN3, enquanto que CCN6 alcançou 120°C. O revestimento que aparentou uma maior proteção foi a amostra CCN9 (Figura 22d), com a temperatura de aproximadamente 60 °C na região central da placa de aço.

Na Figura 23, as amostras MDP3, MDP6 e MDP9 com o resíduo de madeira são também comparadas com o aço exposto à chama sem a tinta intumescente.

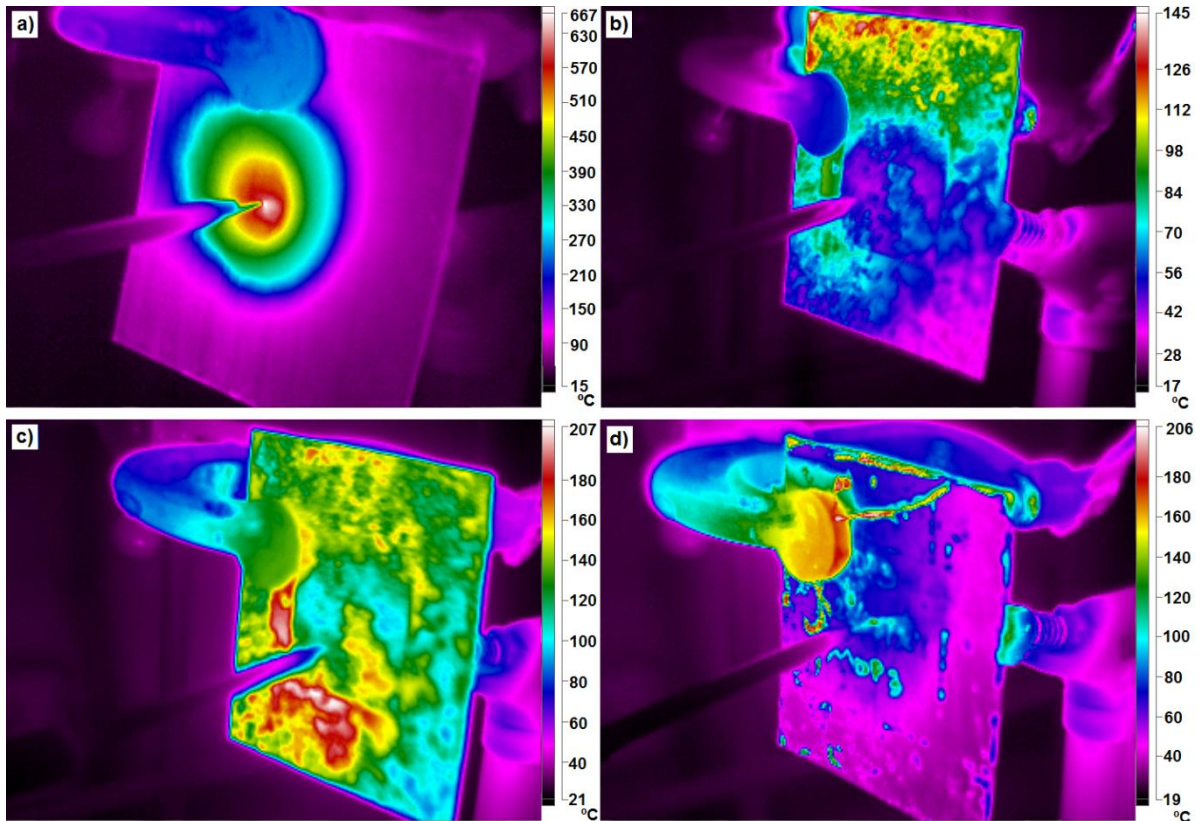


Figura 23: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b)MDP3, c)MDP6 e d)MDP9.

No caso dos revestimentos formulados com resíduo de madeira, a amostra que apresentou um melhor comportamento no ensaio termográfico foi MDP3 (Figura 23b). A tinta formulada com 3% de biomassa atingiu uma temperatura próxima a 56 °C na região próxima ao termopar no instante que as fotos foram registradas. As amostras MDP6 e MDP9 apresentaram as temperaturas 140 °C e 100 °C, na mesma região central oposta ao revestimento.

A Figura 24 exibe o perfil das amostras que apresentaram melhor intumescência com cada biomassa (PEA6, CCN9 e MDP9), comparadas com o branco.

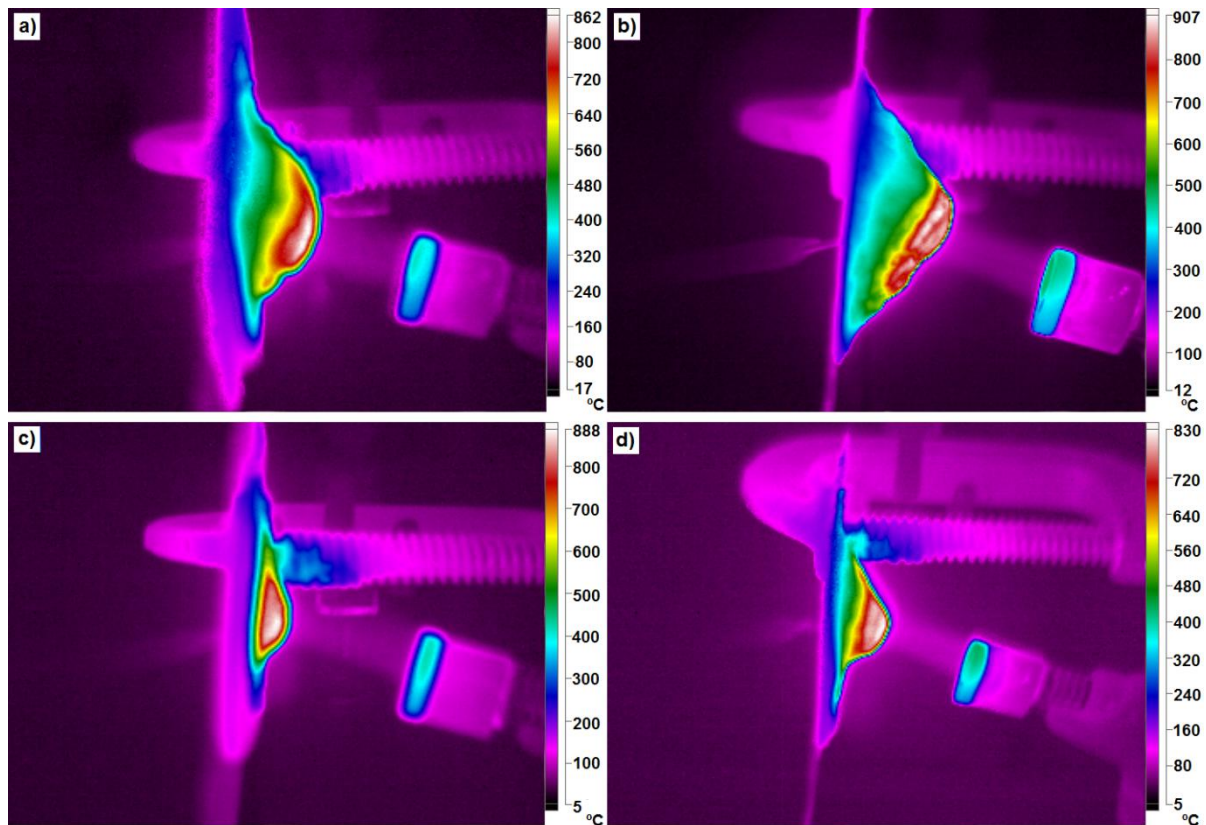


Figura 24: Imagens em infravermelho do perfil do a) branco e das amostras b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9.

Nessa perspectiva é notável a alta expansão do branco e da amostra PEA6. A amostra com fibra de coco apresentou a menor expansão ao final do ensaio com a câmera termográfica.

Bourbigot *et al.* [87] utilizam a câmera termográfica para o registrar a temperatura após o revestimento intumescente não sofrer variação na expansão. Os autores relatam uma temperatura de 564,8 °C no revestimento na região próxima a fonte de calor.

5.2.2 Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêsego e grafite expansível

Simultaneamente ao ensaio de resistência à chama, foram obtidas imagens da placa de aço com a câmera termográfica na região oposta a tinta intumescente. Na Figura 25 é apresentado o branco e as amostras PEA6, EG PEA6 e EG.

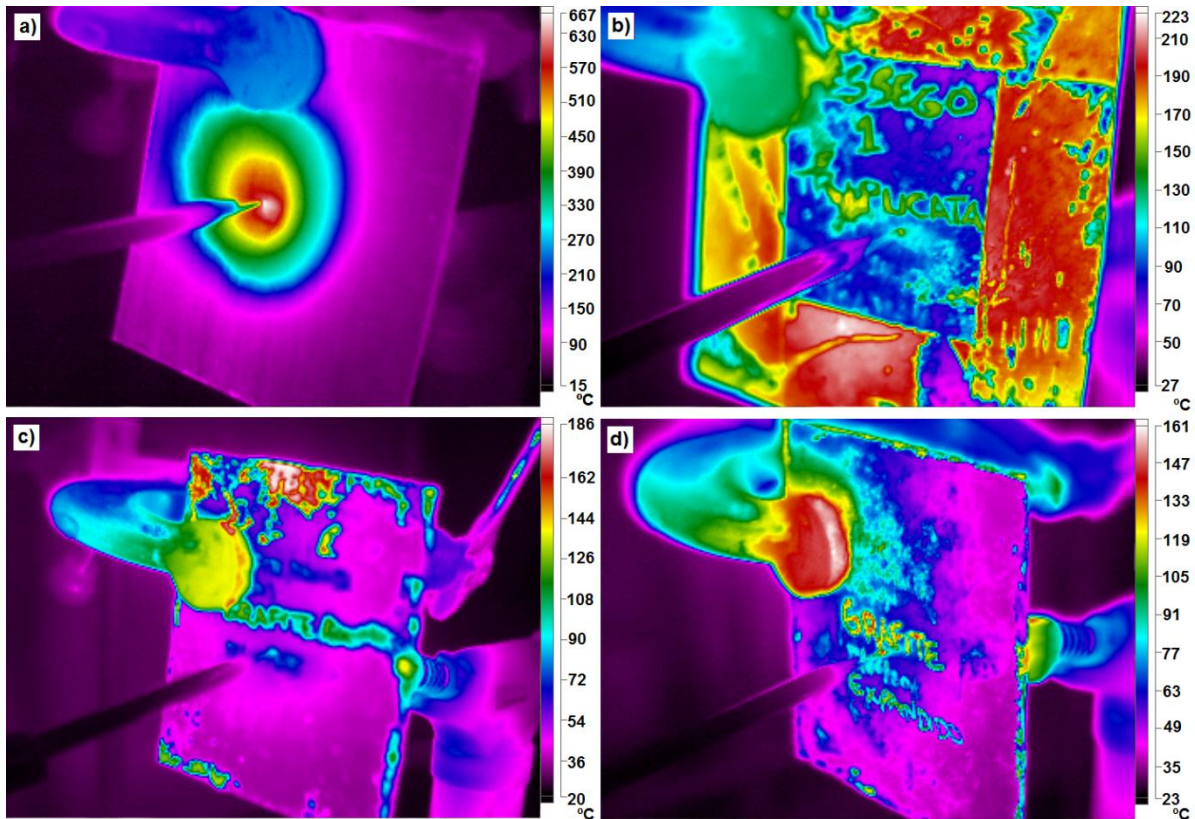


Figura 25: Imagens em infravermelho do a) aço e das amostras b) PEA6, c) EG PEA6 e d)EG.

A amostra EG PEA6 (Figura 25c) com casca de caroço de pêssgo e grafite expansível na formulação apresentou menor temperatura na placa na região central próxima ao termopar (aproximadamente 72 °C) nos instantes finais do ensaio com a câmara termográfica. A amostra EG (Figura 25d), somente com grafite expansível exibiu uma temperatura de aproximadamente 105 °C na região traseira da placa de aço próximo ao termopar.

A Figura 26 revela o perfil do branco e das tintas PEA6, EG PEA6 e EG. Essas imagens exibem a expansão das amostras no instante final do ensaio quando o revestimento ainda está exposto a chama.

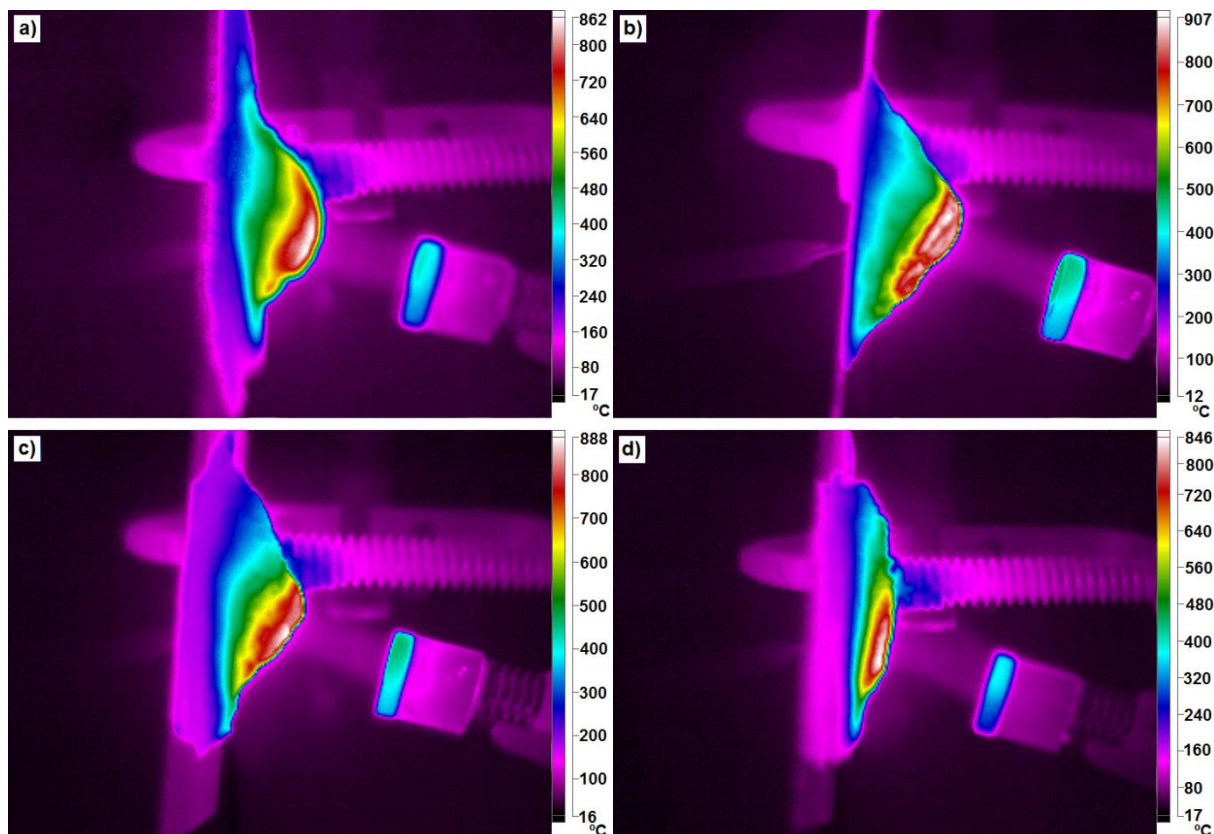


Figura 26: Imagens em infravermelho do perfil do a) branco e das amostras b)PEA6, c) EG PEA6 e d) EG.

A expansão da amostra formulada apenas com o grafite teve uma expansão mínima, enquanto que as amostras PEA6 e EG PEA6 apresentaram uma expansão semelhante.

5.3 Avaliação da expansão das tintas formuladas

5.3.1 Tintas formuladas com biomassa que apresentaram melhor intumescência

Após o ensaio de resistência à chama, as amostras das tintas formuladas foram submetidas a um ensaio fotográfico para comparação da expansão final. Na Figura 27 são mostradas fotos laterais, enquanto que a Figura 28, as fotos são registradas do topo. Ambas figuras mostram o branco e as amostras com melhor comportamento no teste de queima (PEA6, CCN9 e MDP9).

Na Figura 27a é apresentado o branco, onde observa-se uma expansão alta e homogênea. Ullah *et al.* [86] afirmam que tal fenômeno deve-se ao agente de expansão presente na composição dos sistemas intumescentes. Apesar de apresentar o maior tamanho, a

camada carbonosa desse revestimento apresentou maior fragilidade que as demais e uma maior facilidade de ruptura (Figura 28a). A ruptura física do carvão superficial expõe o substrato a um maior fluxo de calor e conseqüentemente, a um aumento na temperatura.

A amostra queimada PEA6 com 6% de casca de caroço de pêssgo na composição (Figura 27b) apresentou uma alta expansão (semelhante ao branco) e pouco homogênea. Houve uma ruptura em forma de um buraco pequeno na camada carbonosa no final do teste de queima, como pode-se observar na Figura 28b.

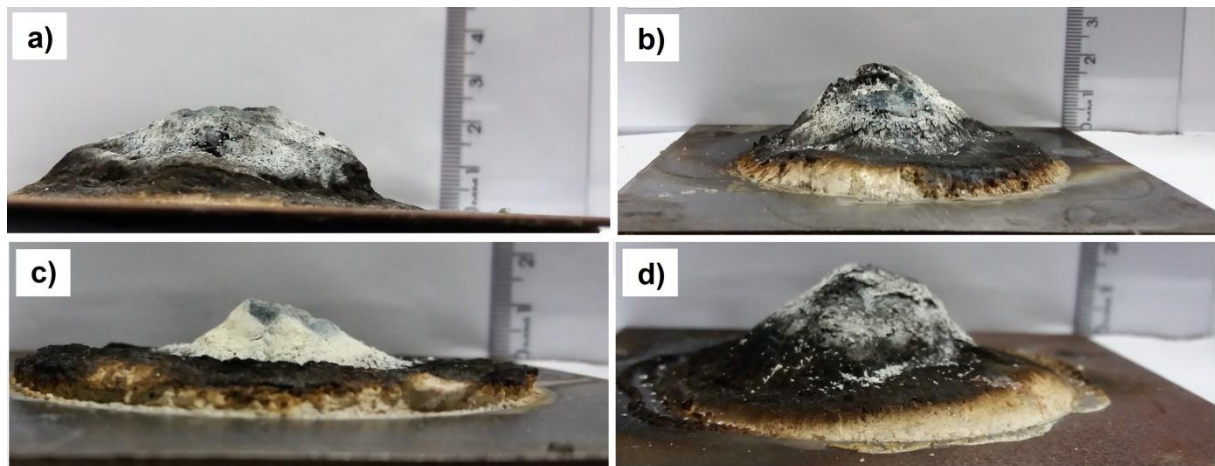


Figura 27: Imagem das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9.

A amostra de tinta CCN9 formulada com biomassa de fibra de coco (Figura 27c e Figura 28c) exibiu uma expansão mínima e aparentemente, uma maior resistência mecânica (não há ruptura na camada carbonosa). Podemos atribuir tais eventos à própria fonte de carbono, pois no preparo da tinta, a biomassa de fibra de coco conferiu um aspecto pastoso às amostras CCN3, CCN6 e CCN9. A característica fibrosa permaneceu após a evaporação do solvente nos revestimentos, dificultando a expansão e adquirindo maior resistência à camada carbonosa das amostras no teste de queima.

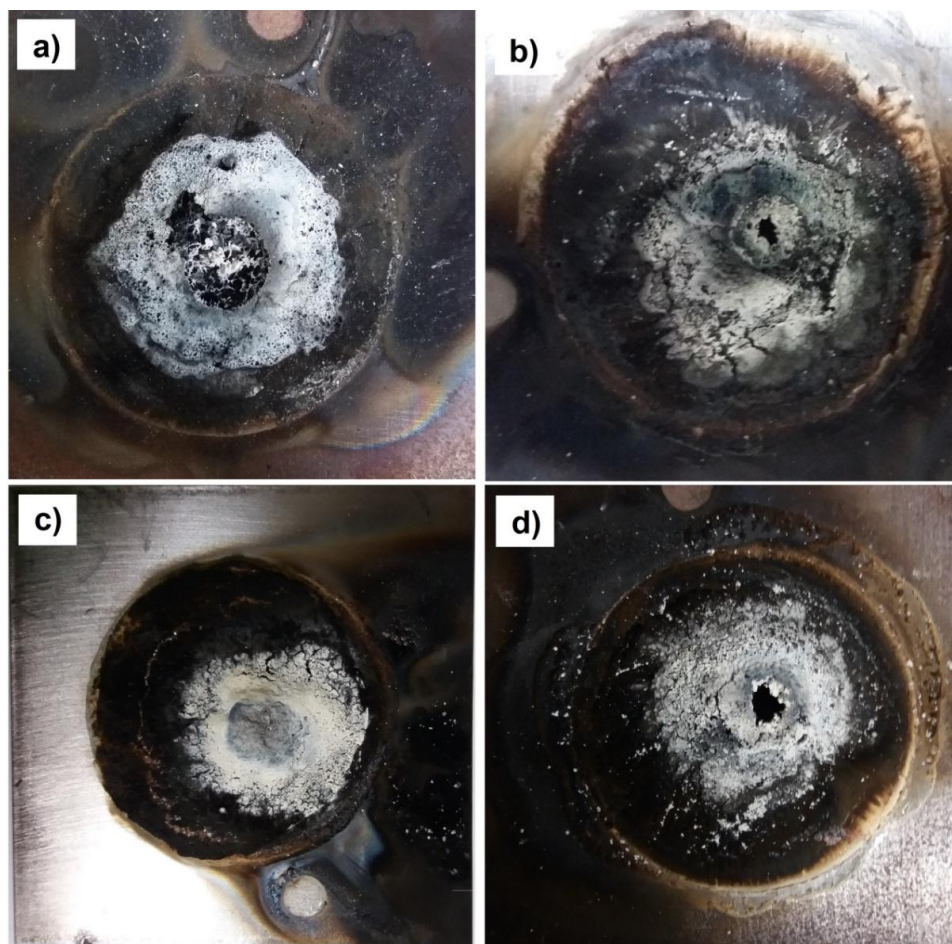


Figura 28: Vista superior das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9.

Se observa na Figura 27d, que a amostra MDP9 com resíduo de madeira em sua composição, apresentou a maior expansão quando comparada com o branco e com as amostras PEA6 e CCN9. Tal comportamento pode ser justificado pela presença da melamina (agente de expansão) utilizado na madeira como tratamento prévio à utilização como biomassa. Assim como a amostra PEA6, também houve ruptura da camada carbonosa ao fim do ensaio de resistência à chama, porém foi menor em relação ao branco (Figura 28d).

Lecouvet *et al.* [88] descrevem a camada carbonosa de suas amostras como resistentes mecanicamente à altas temperaturas, e atestam que tal característica contribui para a redução da transferência calor da fonte incendiária ao substrato.

5.3.2 Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssigo e grafite expansível

Após o teste de queima, o branco e as amostras PEA6, EG PEA6 e EG foram avaliadas fotograficamente para comparação da expansão. Na Figura 29 são apresentadas fotos laterais, enquanto que na Figura 30, fotos de topo.

A Figuras 29 e a Figura 30 repetem as imagens do branco e da amostra PEA6 (apresentadas na seção anterior) para possibilitar a comparação com os revestimentos formulados com grafite expansível, após o teste de queima.

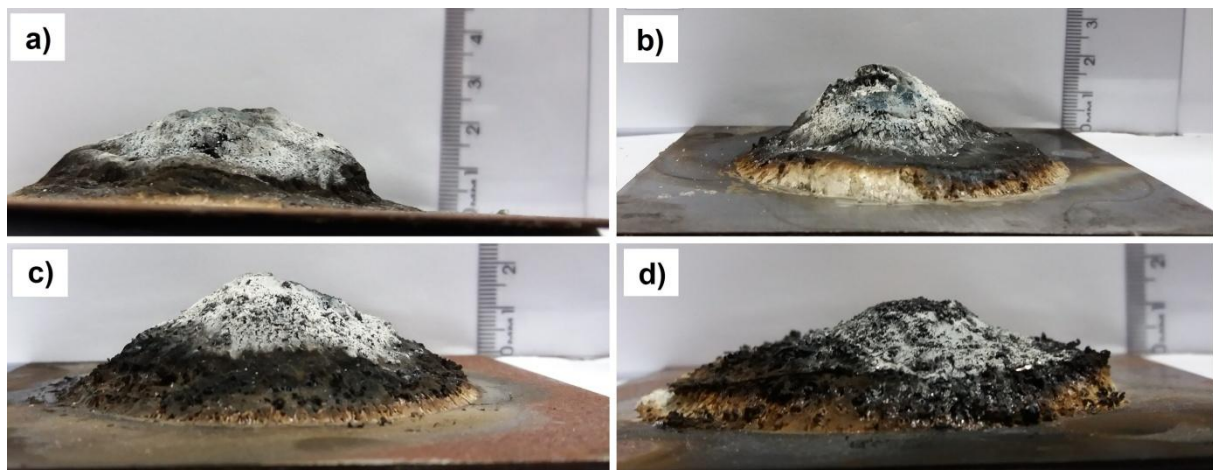


Figura 29: Imagem das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) EG PEA6 e d) EG.

A amostra EG PEA6 (Figura 29c) apresentou uma expansão igualmente alta. Aparentemente houve uma colaboração do grafite expansível para um aumento da resistência física da estrutura intumescente quando utilizado em conjunto com a biomassa, pois a ruptura da camada carbonosa da tinta com biomassa e grafite ocorreu somente nos instantes finais do teste de queima (Figura 30c).

Na Figura 29d, o grafite expansível foi utilizado sozinho como fonte de carbono. É observável que a amostra apresentou pouca diferença de tamanho após a exposição à chama. A Figura 30d mostra que não houve fratura na camada carbonosa da amostra EG. Podemos atribuir o fato a um aumento da resistência física ocasionada pelo grafite expansível.

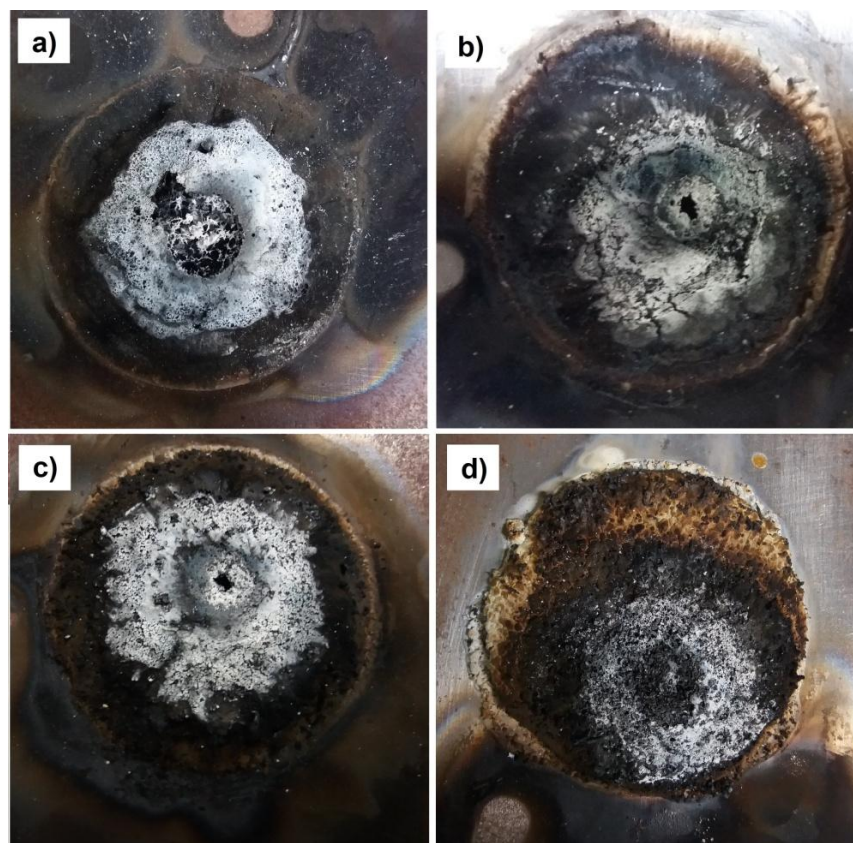


Figura 30: Vista superior das amostras após o teste de resistência à chama: a) branco, b) PEA6, c) EG PEA6 e d) EG.

Gardelle *et al.* [89] afirmam que a adição de grafite expansível potencializam as propriedades antichama dos revestimentos à base de silicone. Segundo os autores, revestimentos com 10% e 25% de grafite expansível na formulação resultaram em expansões de 1500% e 3400%, respectivamente. Porém, apesar de contribuir para o aumento da expansão, a concentração de 25% em massa atribuiu uma baixa adesão ao carvão residual na placa e uma menor resistência mecânica da camada carbonosa. Foi relatado que o resíduo intumescente foi facilmente removido da placa, em comparação com as demais amostras, após o teste de queima.

5.4 Resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das biomassas

As biomassas de casca de caroço de pêssgo, fibra de coco e resíduo de madeira foram analisadas por FTIR. A Figura 31 apresenta os espectros resultantes identificados com os números de absorção de onda baseados na literatura [79, 90-96].

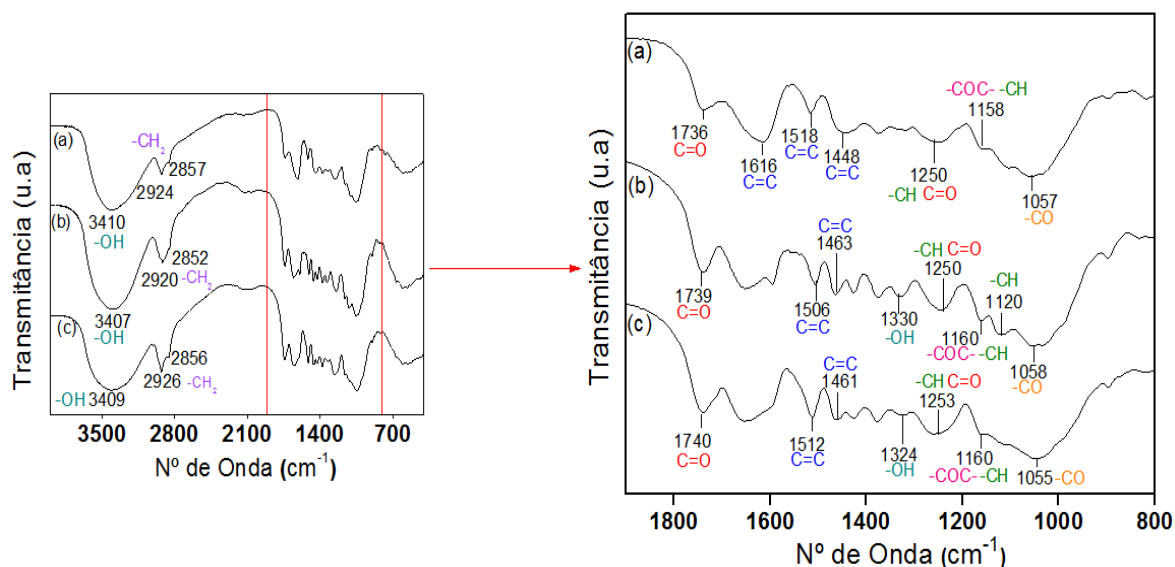


Figura 31: Espectros FTIR das biomassas de: a) fibra de coco, b) resíduo de madeira e c) casca de caroço de pêssigo.

O número de onda próximo de 3410 cm^{-1} é identificado como um estiramento -OH para todas as biomassas, enquanto os picos de absorção entre 2924 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} são correspondentes aos dobramentos simétricos e antisimétricos de $-\text{CH}_2$ [79, 90, 95]. Segundo Rosa *et al.* [90] o estiramento do grupo carboníla ($\text{C} = \text{O}$) de compostos como a hemicelulose e a lignina absorvem próximo de 1740 cm^{-1} . Picos entre 1645 cm^{-1} a 1648 cm^{-1} sugerem a presença de água no resíduo de madeira e na casca de caroço de pêssigo. Diversos autores [90, 92, 93, 97] afirmam que no espectro, estiramentos do grupo $\text{C} = \text{C}$ são encontrados próximos a 1448 cm^{-1} , 1518 cm^{-1} e 1616 cm^{-1} para a fibra de coco; 1463 cm^{-1} e 1506 cm^{-1} para o resíduo de madeira; 1460 cm^{-1} e 1512 cm^{-1} para casca de caroço de pêssigo. A presença de -OH é também verificada em 1324 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} na casca de caroço de pêssigo e no resíduo de madeira. Alguns autores [79, 90] sugerem que o estiramento do grupo $\text{C} = \text{O}$ na hemicelulose e o dobramento angular do -CH na celulose se encontram próximo a frequência de 1250 cm^{-1} para todas as amostras de biomassa. O estiramento em 1160 cm^{-1} pode ser atribuído a presença do grupo -COC- (e também a vibração -CH) na celulose, hemicelulose e lignina. Os números de onda próximos a 1120 cm^{-1} representam deformações no plano de -CH dos anéis aromáticos. O pico próximo a frequência 1057 cm^{-1} é característico do alongamento -CO, enquanto que 897 cm^{-1} é uma absorção aproximada da vibração do anel no composto glucosídico.

Na biomassa de resíduo de madeira, a presença da melamina pode ser constatada pelo estiramento próximo a 3400 cm^{-1} (aminas primárias) e também, pelos estiramentos próximos a 1540 cm^{-1} (C = N) e de 1648 cm^{-1} (NH₂) [98, 99].

Conforme relatado por Zhang *et al.* [100], uma grande quantidade de lignina nas biomassas indicam uma boa estabilidade térmica e uma excelente formação de carvão. E por meio da análise FTIR das biomassas foi verificado que não há moléculas com grupos funcionais que possam liberar ácido cianídrico ou gás fosfina quando expostas ao calor. Porém, os compostos que formam as biomassas lignocelulósicas são complexos e impossibilitam uma análise completa utilizando somente o FTIR.

5.5 Resultados das análises termogravimétricas

5.5.1 Biomassas

Na Tabela 7 é descrito as temperaturas para alguns eventos que há perdas de massa das biomassas, enquanto que na Figura 32 são exibidos os termogramas obtidos nos ensaios realizados em atmosfera de N₂ e ar sintético. É possível observar que a maior diferença entre as duas atmosferas é o teor de resíduo ao final do ensaio, sendo menor na atmosfera oxidante [101].

Tabela 7: Resultados das análises de TGA das biomassas utilizadas neste trabalho.

Biomassa	^a T _{10%} (°C)	^b T _{50%} (°C)	^c T _{deriv.} (°C)	^d Resíduo (%)
<i>Atmosfera de N₂</i>				
Fibra de coco	170	325	202/281/328	22
Resíduo de madeira	242	350	292/367/725	11
Casca de caroço de pêssego	172	352	296/364/465	18
<i>Atmosfera de ar sintético</i>				
Fibra de coco	174	280	201/280/415	6
Resíduo de madeira	235	321	290/325/486	0
Casca de caroço de pêssego	182	321	293/322/475	1

^aTemperatura quando 10% da massa da amostra é perdida; ^bTemperatura quando 50% da massa da amostra é perdida; ^cTemperaturas nos picos de DTG; ^dResíduos a 900°C.

As três amostras de biomassa (casca de caroço de pêsego, fibra de coco e resíduo de pinheiro da indústria moveleira) apresentaram temperatura semelhante, para perda de 50% de massa da amostra. Porém, o resíduo de madeira apresenta temperaturas maiores ao atingir 10% de perda de massa. Quanto ao resíduo final, a fibra de coco apresentou a maior porcentagem de carvão a 900 °C, 22% em atmosfera de gás inerte e 6% em atmosfera de ar sintético.

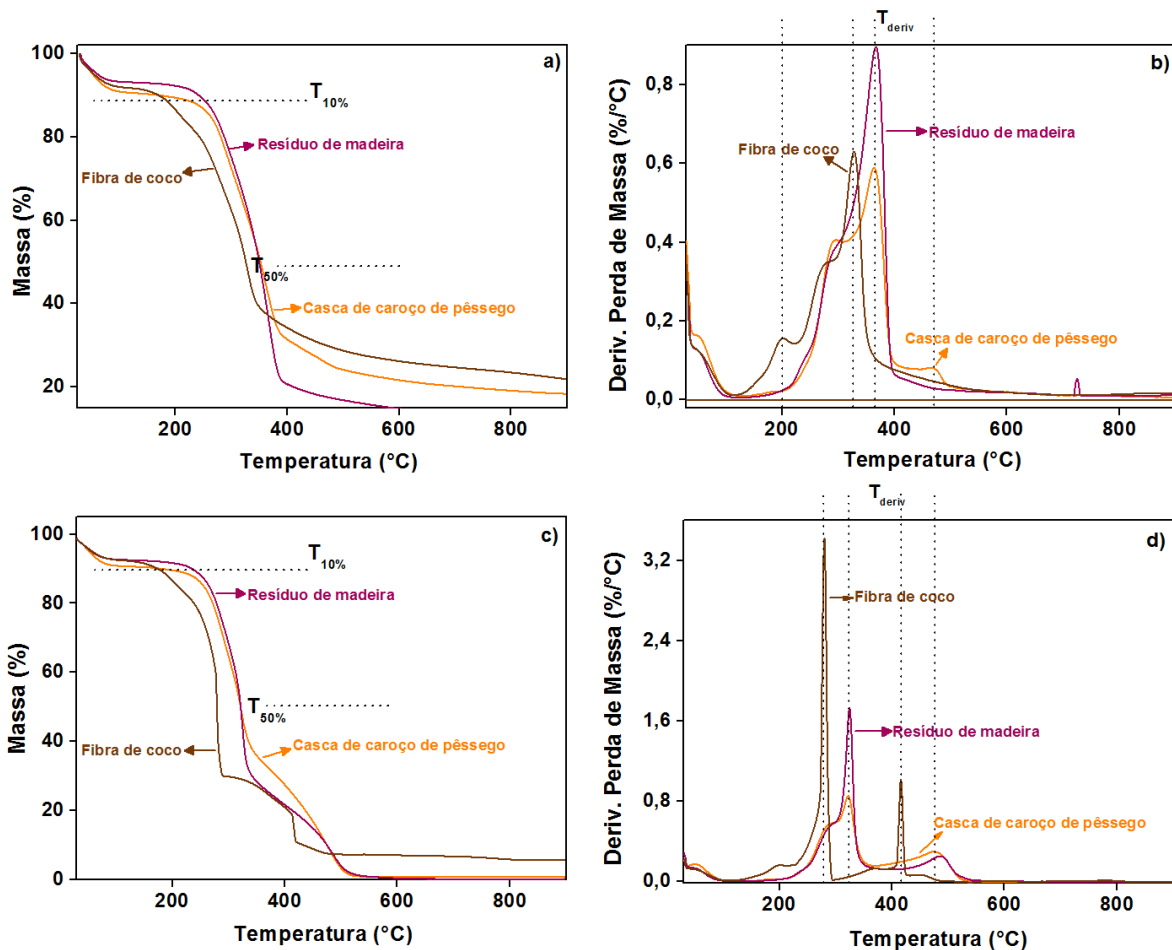


Figura 32: Termogramas de TGA para as biomassas de casca de caroço de pêsego, fibra de coco e resíduo de madeira a) atmosfera de N_2 e (c) atmosfera de ar sintético. DTG para as biomassas de casca de caroço de pêsego, fibra de coco e resíduo de madeira b) atmosfera de N_2 e (d) atmosfera de ar sintético.

Os picos de DTG (Figura 32b) indicam a presença de compostos orgânicos, como a celulose, hemicelulose e lignina [90, 102]. Segundo Rosa *et al.* [90, 102, 103], os picos intensos entre 250 °C e 380 °C estão relacionados à degradação da celulose e da lignina. Enquanto que Monthé *et al.* [102] relatam que a celulose e a hemicelulose podem apresentar picos de degradação térmica próximos a 330 °C.

5.5.2 Tintas intumescentes formuladas com biomassa

Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização de TGA e DTG para todas as tintas formuladas neste trabalho. A maior temperatura alcançada em uma análise de TGA por uma amostra indica a temperatura máxima que um revestimento suporta em uma situação crítica envolvendo calor excessivo (como um incêndio) sem sofrer degradação.

Na Figura 33 são exibidos os termogramas resultantes para o branco e para as amostras formuladas com casca de caroço de pêssgo: PEA3, PEA6 e PEA9. As análises foram feitas em atmosfera de N_2 e ar sintético, a maior diferença entre as duas atmosferas é a quantidade de resíduo ao final da caracterização e a presença de um maior número de temperaturas de degradação em atmosfera oxidante, já que utilizando ar sintético ocorrerá também a oxidação dos materiais [101].

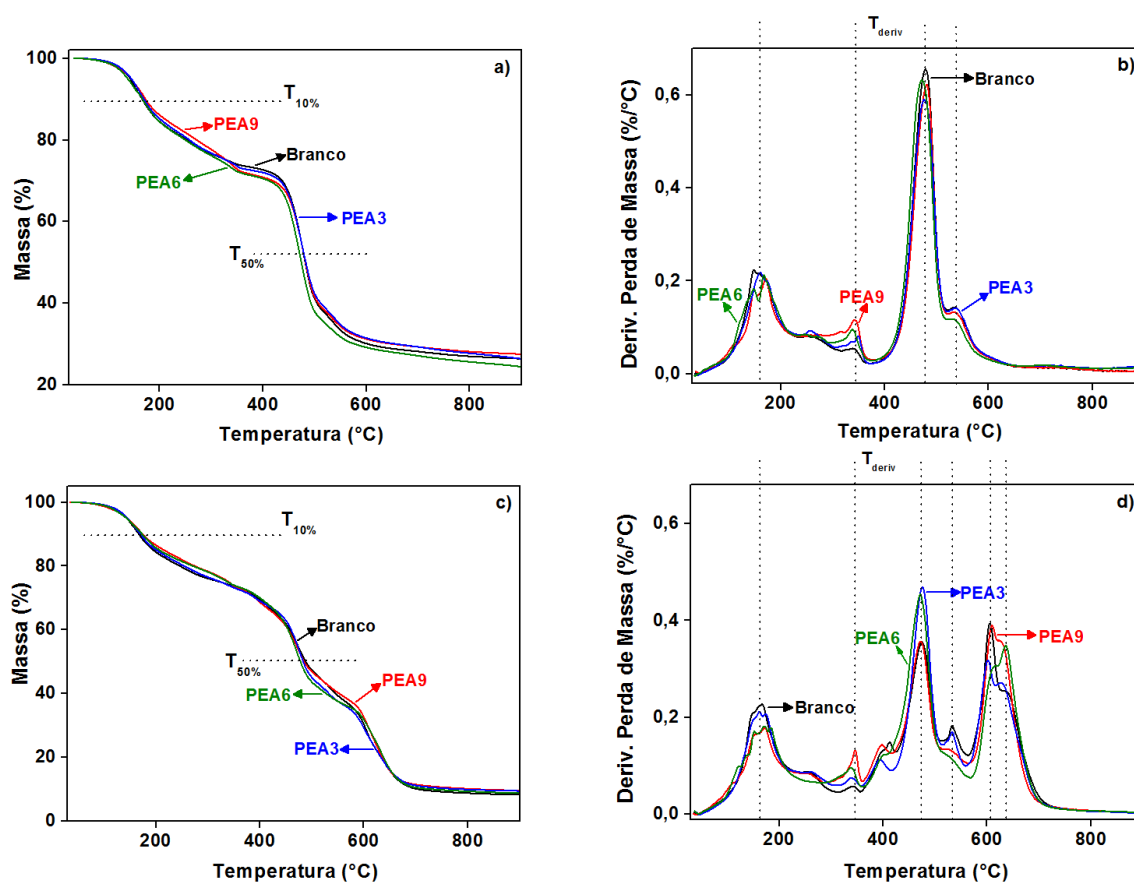


Figura 33: Termogramas de TGA do branco, PEA3, PEA6 e PEA9 em (a) atmosfera de N_2 e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, PEA3, PEA6 e PEA9 em (b) atmosfera de N_2 e (d) atmosfera de ar sintético.

A Tabela 8 mostra as temperaturas alcançadas nos principais eventos para o branco e para as tintas formuladas com casca de caroço de pêsego. Em atmosfera de N₂, a amostra PEA9 apresentou uma temperatura de degradação de 176 °C quando houve a primeira perda de massa significativa (10%), enquanto que PEA3 atingiu 484 °C, a maior temperatura quando a tinta amostral perdeu 50% de sua massa. Em atmosfera oxidante, PEA6 exibiu uma maior temperatura de degradação (174 °C) para os primeiros 10% de massa perdida assim como a amostra PEA9 apresentou uma temperatura de 484 °C e o branco, 488 °C quando a perda de massa atingiu 50%.

Tabela 8: Resultados das análises de TGA para os revestimentos branco, PEA3, PEA6 e PEA9.

Amostra	^a T _{10%} (°C)	^b T _{50%} (°C)	^c T _{deriv.} (°C)	^d Resíduo (%)	^e Resíduo na T _{deriv.} (%)
<i>Atmosfera de N₂</i>					
Branco	166	482	155/270/340/477/533	27	92/79/75/53/36
PEA3	169	484	159/266/349/475/538	26	92/80/74/54/37
PEA6	171	474	147/166/338/472/534	24	94/90/73/51/33
PEA9	176	482	147/171/342/480/536	28	95/90/74/52/36
<i>Atmosfera de ar sintético</i>					
Branco	167	488	165/255/340/410/475/532 /606/631	9	90/79/74/68/54/42/ 28/20
PEA3	169	482	161/176/338/394/475/ 533/602/627	9	92/89/74/70/53/40/ 29/22
PEA6	174	478	152/171/183/338/472/ 616/636	9	94/91/88/75/53/ 28/21
PEA9	173	484	149/171/345/397/472/ 609/626	10	94/91/74/69/55/ 30/23

^aTemperatura quando 10% da massa da amostra é perdida; ^bTemperatura quando 50% da massa da amostra é perdida; ^cTemperaturas nos picos de DTG; ^dResíduos a 900°C; ^eResíduos correspondentes a temperaturas dos picos de DTG.

Na Figura 34 são exibidos os termogramas para as tintas com fibra de coco como fonte de carbono (CCN3, CCN6 e CCN9) e o branco.

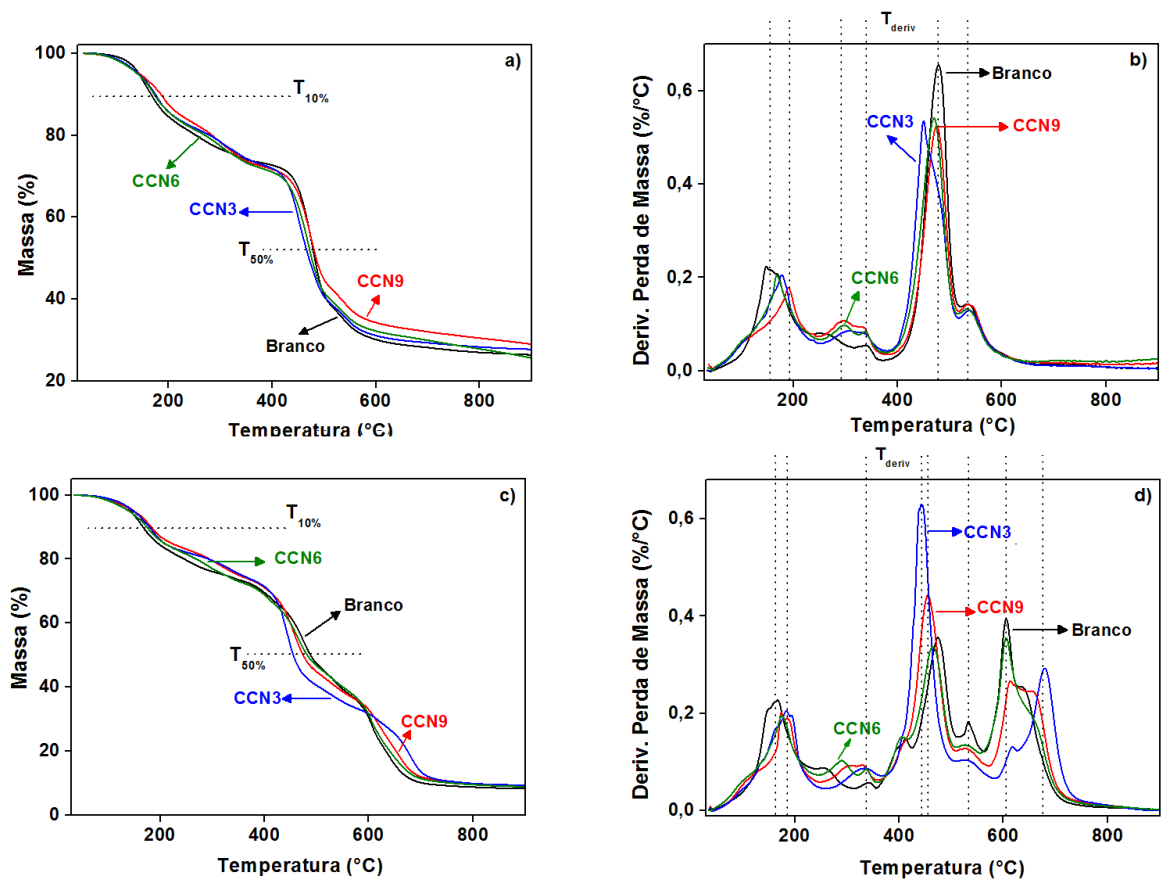


Figura 34: Termogramas de TGA do branco, CCN3, CCN6 e CCN9 em (a) atmosfera de N₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, CCN3, CCN6 e CCN9 em (b) atmosfera de N₂ e (d) atmosfera de ar sintético.

A Tabela 9 mostra as principais temperaturas de degradação para tintas formuladas com fibra de coco e o branco.

Tabela 9: Resultados das análises de TGA para os revestimentos branco, CCN3, CCN6 e CCN9.

Amostra	^a T _{10%} (°C)	^b T _{50%} (°C)	^c T _{deriv.} (°C)	^d Resíduo (%)	^e Resíduo na T _{deriv.} (%)
<i>Atmosfera de N₂</i>					
Branco	166	482	155/270/340/477/533	27	92/79/75/53/36
CCN3	174	470	178/306/333/450/538	28	90/78/76/60/36
CCN6	171	477	168/268/338/470/534	26	91/80/74/53/37
CCN9	183	485	191/294/333/474/536	29	89/79/75/56/39
<i>Atmosfera de ar sintético</i>					
Branco	167	488	165/255/340/410/475/ 532/606/631	9	90/79/74/68/54/42/28/20
CCN3	178	453	181/193/331/441/533/ 615/678	9	89/87/77/58/38/30/19
CCN6	174	480	174/291/338/404/465/ 529/605	9	90/78/74/68/55/43/30
CCN9	181	472	174/185/305/330/455/ 529/612/654	9	92/90/79/76/57/41/31/19

^aTemperatura quando 10% da massa da amostra é perdida; ^bTemperatura quando 50% da massa da amostra é perdida; ^cTemperaturas nos picos de DTG; ^dResíduos a 900°C; ^eResíduos correspondentes a temperaturas dos picos de DTG.

A tinta CCN9 mostrou maior temperatura ao perder 10% de sua massa tanto em gás inerte (183 °C), quanto em atmosfera oxidante (181 °C). A amostra CCN9 analisada em atmosfera de N₂ apresentou temperatura de 485 °C ao perder 50% de sua massa, enquanto que o branco atingiu 488 °C e a amostra CCN6, 480 °C em atmosfera de ar sintético.

Na Figura 35 são apresentados os termogramas resultantes para as amostras de tinta com resíduo de madeira na composição (MDP3, MDP6 e MDP9).

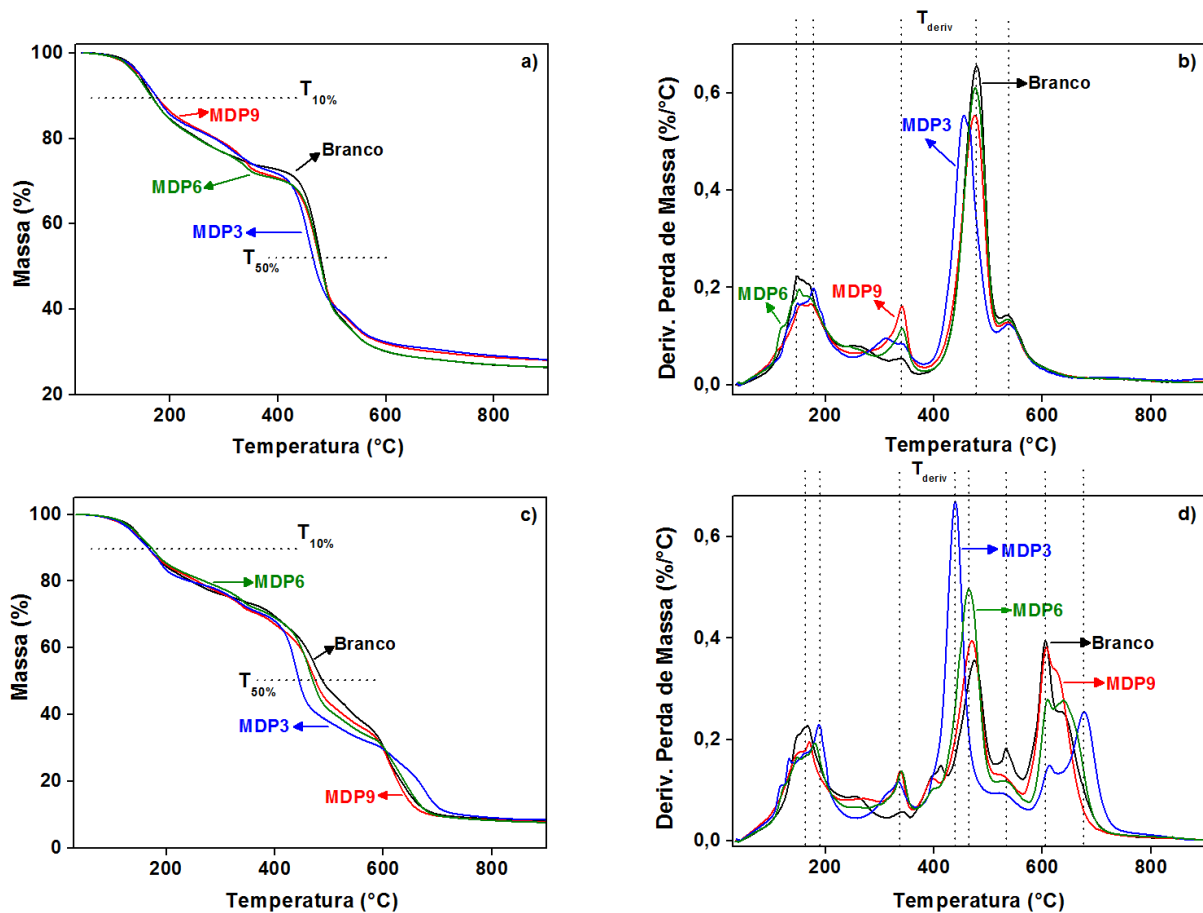


Figura 35: Termogramas de TGA do branco, MDP3, MDP6 e MDP9 em (a) atmosfera de N₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, MDP3, MDP6 e MDP9 em (b) atmosfera de N₂ e (d) atmosfera de ar sintético.

Na Tabela 10 são mostradas as temperaturas de degradação para os principais eventos mostrados na figura acima.

Tabela 10: Resultados das análises de TGA para os revestimentos branco, MDP3, MDP6 e MDP9.

Amostra	^a T _{10%} (°C)	^b T _{50%} (°C)	^c T _{deriv.} (°C)	^d Resíduo (%)	^e Resíduo na T _{deriv.} (%)
<i>Atmosfera de N₂</i>					
Branco	166	482	155/270/340/477/533	27	92/79/75/53/36
MDP3	173	470	147/179/311/345/455/538	28	95/89/78/75/58/36
MDP6	161	482	119/152/169/342/475/536	26	97/92/89/73/53/35
MDP9	174	478	154/173/340/475/538	28	93/90/74/52/36
<i>Atmosfera de ar sintético</i>					
Branco	167	488	165/255/340/410/475/ 532/606/631	9	90/79/74/68/54/42/ 28/20
MDP3	168	445	117/134/188/335/440/ 612/676	9	97/96/86/74/54/ 28/16
MDP6	171	470	146/179/340/397/463/ 531/609/638	8	94/89/74/69/54/38/ 28/20
MDP9	168	477	149/169/338/396/468/ 523/609/622	8	93/89/72/67/54/41/ 27/21

^aTemperatura quando 10% da massa da amostra é perdida; ^bTemperatura quando 50% da massa da amostra é perdida; ^cTemperaturas nos picos de DTG; ^dResíduos a 900°C; ^eResíduos correspondentes a temperaturas dos picos de DTG.

A amostra MDP9 atingiu 174 °C ao perder 10% de massa em atmosfera de N₂, enquanto MDP6 apresentou uma temperatura de 171 °C em atmosfera de ar sintético. Ao completar 50% de massa perdida, a amostra MDP6 exibiu uma maior temperatura (482 °C) na caracterização realizada em atmosfera de gás inerte, enquanto que o branco apontou uma temperatura de 488 °C e a amostra MDP9, 477 °C em atmosfera oxidante.

Os picos da DTG identificados dentro do intervalo de 325-388 °C em todas as amostras podem ser associados à degradação térmica da resina epóxi [104] contida na formulação da tinta. Segundo Jimenez *et al.* [105] picos em torno de 100-240 °C podem ser atribuídos à desidratação do H₃BO₃ resultando na molécula B₂O₃ [106]. O TPP apresenta a temperatura de degradação em torno de 243 °C, esse evento é mais claro nos revestimentos do branco e naqueles que utilizam a biomassa de casca de caroço de pêssego em sua composição. O H₃BO₃, TiO₂ e o TPP, podem formar óxidos muito estáveis auxiliando para o aumento da

camada carbonosa e com a estabilidade térmica das tintas. A degradação térmica da melamina também pode ser observada em temperaturas próximas de 290 °C [86].

Em atmosfera de ar sintético é notável a presença de um maior número de temperaturas de degradação devido a uma maior quantidade de picos no gráfico de DTG. Em atmosfera de gás inerte não é observado temperaturas de degradação superiores a 600 °C.

Em conjunto com as outras propriedades das tintas intumescentes, é observável a presença de temperaturas de degradação características de compostos orgânicos nas tintas com biomassa, alcançando temperaturas entre 200 °C e 250 °C [90, 102].

5.5.2.1 Cinzas coletadas após a queima das tintas formuladas com biomassa que apresentaram melhor intumescência

Nesta seção são descritos os resultados de caracterização de TGA e DTG em atmosfera de N₂ e ar sintético para as cinzas das tintas com melhor desempenho no teste de queima. Através dessa análise é possível verificar se ainda há resina para dar continuidade ao teste de queima por um período mais longo. A Figura 36 apresenta os termogramas resultantes para as cinzas do branco e para as cinzas das amostras PEA6, CCN9 e MDP9.

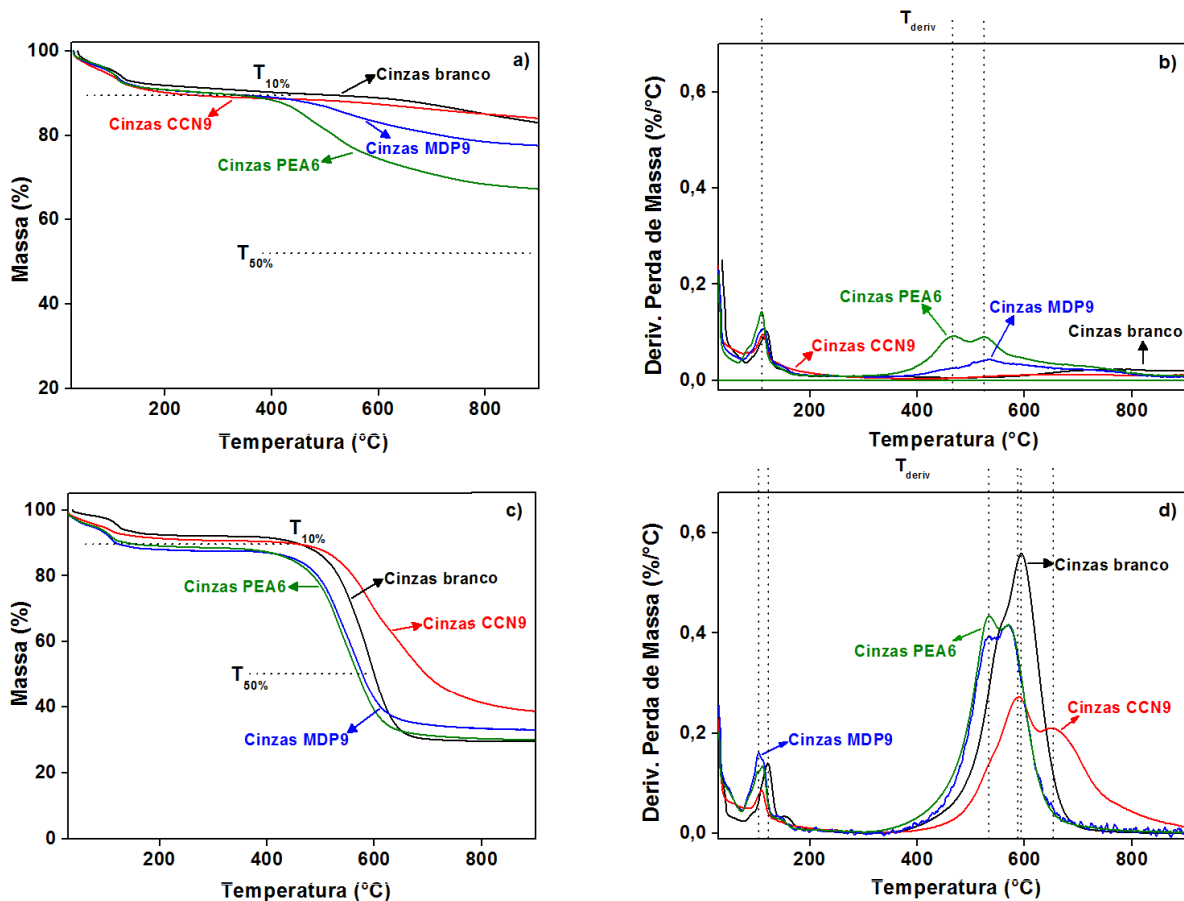


Figura 36: Termogramas de TGA para as cinzas do branco, PEA6, CCN9 e MDP9 em (a) atmosfera de N₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG das cinzas do branco, PEA6, CCN9 e MDP9 em (b) atmosfera de N₂ e (d) atmosfera de ar sintético.

Por ser um resíduo carbonoso, as amostras de cinzas apresentaram um maior rendimento de carvão ao final da análise nas duas atmosferas, em relação à análise das respectivas tintas. Uma menor degradação térmica também foi constatada. A amostra de cinzas de PEA6 finalizou a caracterização em atmosfera de gás inerte com 68% de carvão residual.

Em atmosfera oxidante, a amostra de cinzas do branco apresentou uma maior taxa de degradação comparado às amostras com biomassa. Já para as cinzas de CCN9 é necessário uma temperatura de degradação mais alta para que ocorra uma degradação significativa.

A Tabela 11 mostra as temperaturas de degradação o percentual de resíduos para as cinzas das tintas branco, PEA6, CCN9 e MDP9.

Tabela 11: Resultados das análises de TGA para as cinzas do branco e das amostras PEA6, CCN9 e MDP9.

Amostra	^a T _{10%} (°C)	^b T _{50%} (°C)	^c T _{deriv.} (°C)	^d Resíduo(%)	^e Resíduo na T _{deriv.} (%)
<i>Atmosfera de N₂</i>					
Cinzas branco	387	-	120	83	94
Cinzas PEA6	252	-	110/467/524	68	93/84/79
Cinzas CCN9	212	-	112	84	93
Cinzas MDP9	259	-	114/534	78	93/85
<i>Atmosfera de ar sintético</i>					
Cinzas branco	452	599	120/154/594	29	96/93/53
Cinzas PEA6	136	568	112/534/570	30	92/64/49
Cinzas CCN9	384	698	110/590/653	39	94/73/59
Cinzas MDP9	117	577	105/533/568	33	92/68/54

^aTemperatura quando 10% da massa da amostra é perdida; ^bTemperatura quando 50% da massa da amostra é perdida; ^cTemperaturas nos picos de DTG; ^dResíduos a 900°C; ^eResíduos correspondentes a temperaturas dos picos de DTG.

É possível afirmar através da análise de TGA das cinzas, que as tintas que apresentaram menores temperaturas no teste de queima suportariam por mais tempo a exposição ao calor severo.

5.5.3 Tintas intumescentes formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssgo e grafite expansível

A Figura 37 mostra os termogramas de TGA e DTG obtidos em atmosfera de N₂ e ar sintético para o branco e para as amostras PEA6, EG PEA6 e EG. A maior diferença entre as duas atmosferas é a maior porcentagem de resíduo em atmosfera de N₂ no final da análise.

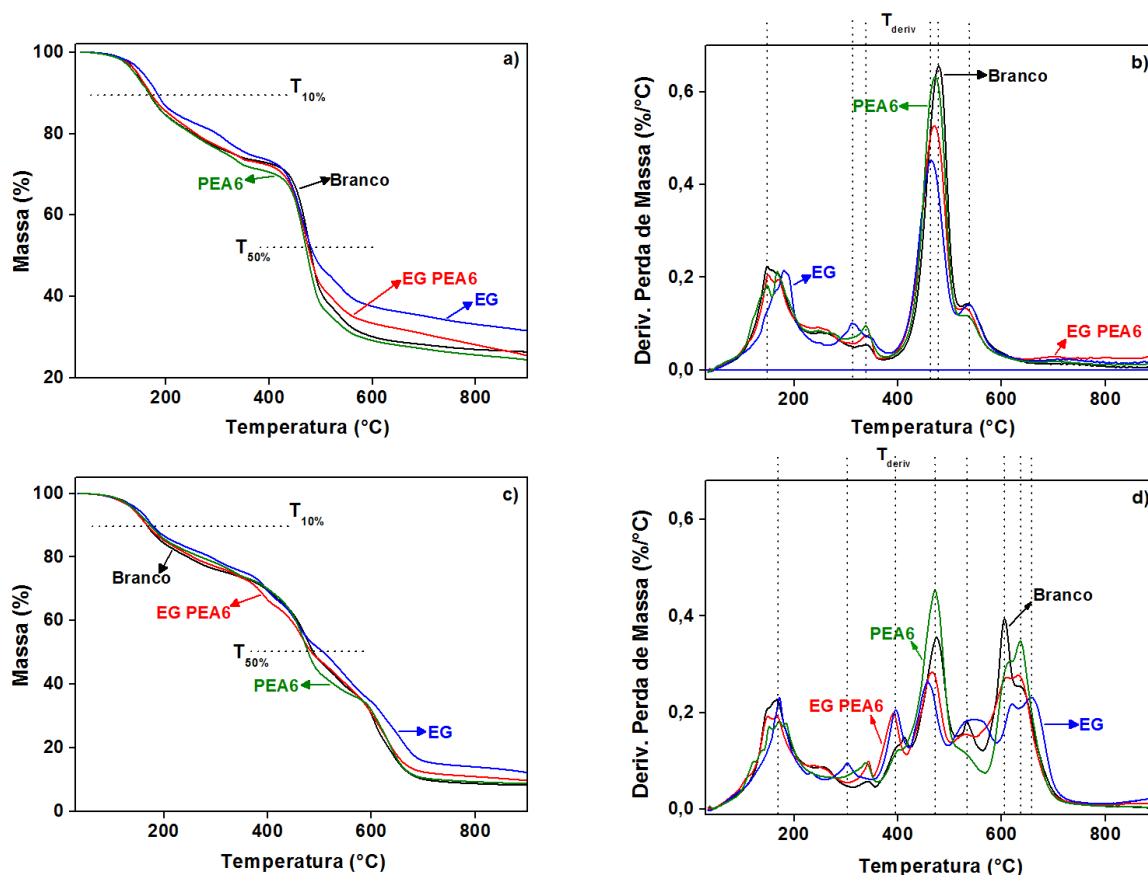


Figura 37: Termogramas de TGA do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (a) atmosfera de N₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (b) atmosfera de N₂ e (d) atmosfera de ar sintético.

A Tabela 12 descreve as temperaturas de degradação das tintas intumescentes no decorrer da caracterização. Assim como para as tintas formuladas com biomassa, a maior temperatura atingida por um revestimento na análise de TGA indica até que temperatura o material suporta um evento severo sem sofrer degradação térmica.

A amostra EG apresentou uma temperatura de degradação de 181 °C ao perder 10% de sua massa em atmosfera de gás inerte, enquanto que para a atmosfera oxidante as amostras PEA6 e EG atingiram 174 °C. Ao perder 50% de sua massa, a amostra EG apresentou uma maior temperatura de degradação em ambas atmosferas, 487 °C (N₂) e 506 °C (ar sintético).

Tabela 12: Parâmetros de TGA para os revestimentos branco, PEA6, EG PEA6 e EG.

Amostra	^a T _{10%} (°C)	^b T _{50%} (°C)	^c T _{deriv.} (°C)	^d Resíduo (%)	^e Resíduo na T _{deriv.} (%)
<i>Atmosfera de N₂</i>					
Branco	166	482	155/270/340/477/533	27	92/79/75/53/36
PEA6	171	474	147/166/338/472/534	24	94/90/73/51/33
EG PEA6	169	479	150/169/248/343/470/529	26	94/90/80/74/55/39
EG	181	487	181/315/463/536	32	90/79/60/43
<i>Atmosfera de ar sintético</i>					
Branco	167	488	165/255/340/410/475/ 532/606/631	9	90/79/74/68/54/ 42/28/20
PEA6	174	478	152/171/183/338/472/ 616/636	9	94/91/88/75/53/ 28/21
EG PEA6	168	485	151/166/343/391/467/ 529/609/632	10	93/90/74/68/60/ 43/28/22
EG	174	506	171/302/396/457/546/ 619/658	12	91/79/70/59/43/ 31/22

^aTemperatura quando 10% da massa da amostra é perdida; ^bTemperatura quando 50% da massa da amostra é perdida; ^cTemperaturas nos picos de DTG; ^dResíduos a 900°C; ^eResíduos correspondentes a temperaturas dos picos de DTG.

Segundo Yang *et al.* [107], o grafite expansível possui uma maior condutividade térmica, o que auxilia a transferência de calor e contribui para a decomposição de outros componentes da tinta. Tal característica influencia na quantidade de resíduo ao final da análise.[107]

5.5.3.1 Cinzas coletadas após a queima das tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêssgo e grafite expansível

Nesta seção são mostrados os resultados da caracterização de TGA e DTG em atmosfera de gás inerte e ar sintético para as cinzas das tintas formuladas com casca de caroço de pêssgo e grafite expansível. Através da análise térmica das cinzas é possível verificar se ainda há resina o bastante para a amostra suportar o teste de queima por mais de 30 minutos.

A Figura 38 apresenta os termogramas da análise térmica para as cinzas do branco e das amostras PEA6, EG PEA6 e EG.

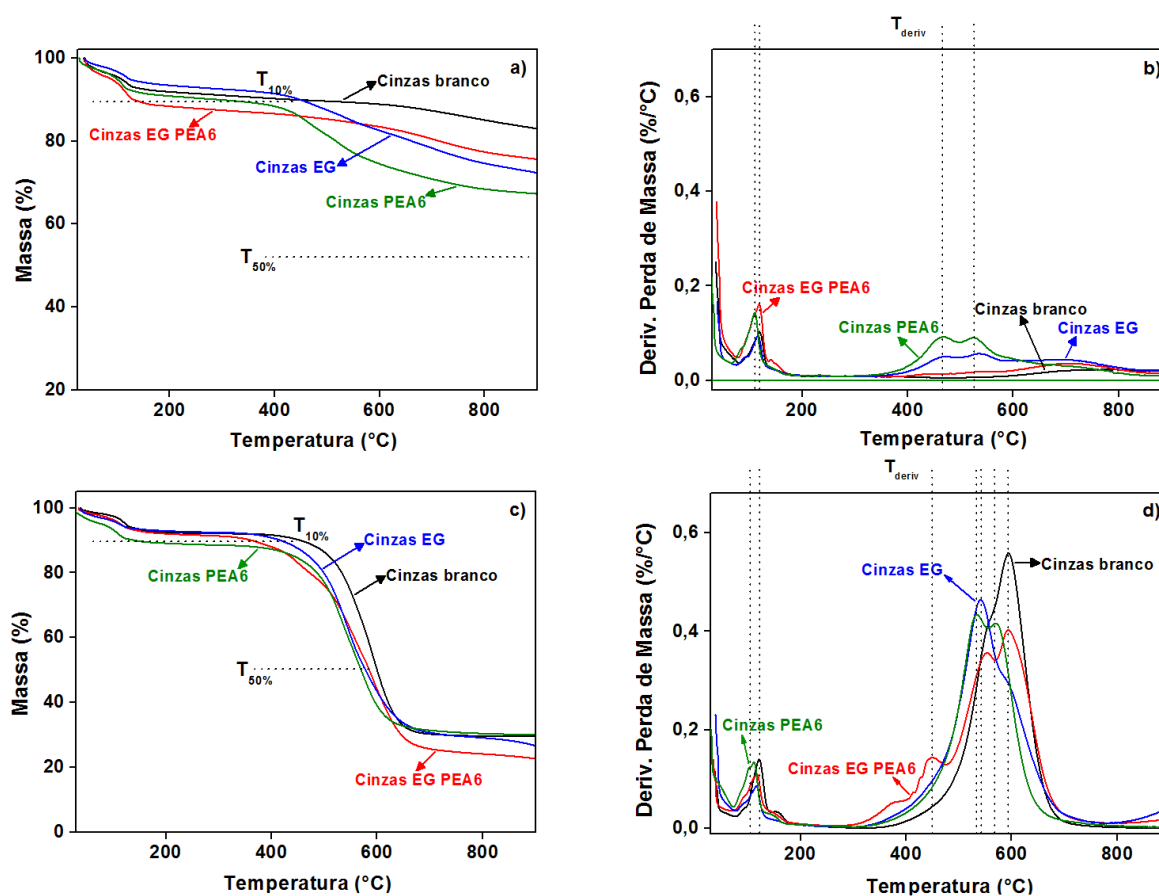


Figura 38: Termogramas de TGA para as cinzas do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (a) atmosfera de N₂ e (c) atmosfera de ar sintético. DTG das cinzas do branco, PEA6, EG PEA6 e EG em (b) atmosfera de N₂ e (d) atmosfera de ar sintético.

As amostras apresentaram um maior rendimento de carvão final para as duas atmosferas. Como foi relatado anteriormente, a amostra PEA6 apresentou 68% de resíduo no final da análise em atmosfera de N₂. Em atmosfera de ar sintético, as cinzas do branco se degradaram mais rápido, comparado com as demais. As cinzas do branco também apresentaram uma maior temperatura de degradação para todos os eventos.

A Tabela 13 apresenta as principais temperaturas de degradação e o percentual de resíduos para as cinzas do branco e das tintas formuladas com casca de caroço de pêssigo e grafite expansível.

Tabela 13: Parâmetros de TGA para as cinzas do branco e das amostras PEA6, EG PEA6 e EG.

Amostra	^a T _{10%} (°C)	^b T _{50%} (°C)	^c T _{deriv.} (°C)	^d Resíduo (%)	^e Resíduo na T _{deriv.} (%)
<i>Atmosfera de N₂</i>					
Cinzas branco	387	-	120	83	94
Cinzas PEA6	252	-	110/467/524	68	93/84/79
Cinzas EG PEA6	127	-	119/141/706	75	91/90/80
Cinzas EG	441	-	115/470/536/703	72	95/89/90/78
<i>Atmosfera de ar sintético</i>					
Cinzas branco	452	599	120/154/594	29	96/93/53
Cinzas PEA6	136	568	112/534/570	30	92/64/49
Cinzas EG PEA6	357	585	447/553/592	23	83/61/47
Cinzas EG	442	576	541	26	65

^aTemperatura quando 10% da massa da amostra é perdida; ^bTemperatura quando 50% da massa da amostra é perdida; ^cTemperaturas nos picos de DTG; ^dResíduos a 900°C; ^eResíduos correspondentes a temperaturas dos picos de DTG.

Podemos afirmar que após 30 minutos, ao finalizar o teste de queima ainda há resina disponível para o branco e para as tintas PEA6, EG PEA6 e EG aguentarem mais tempo expostos à chama.

5.6 Difração de raio-X das cinzas das tintas que apresentaram melhor intumescência

As cinzas coletadas da superfície carbonosa do branco e dos revestimentos que resultaram em menores temperaturas no teste de queima (PEA6, CCN9 e MDP9) foram submetidas ao ensaio de DRX após o teste de resistência à chama. No difratograma (Figura 39, adaptada de Souza *et al.*[38]) é possível identificar alguns óxidos presentes nas amostras.

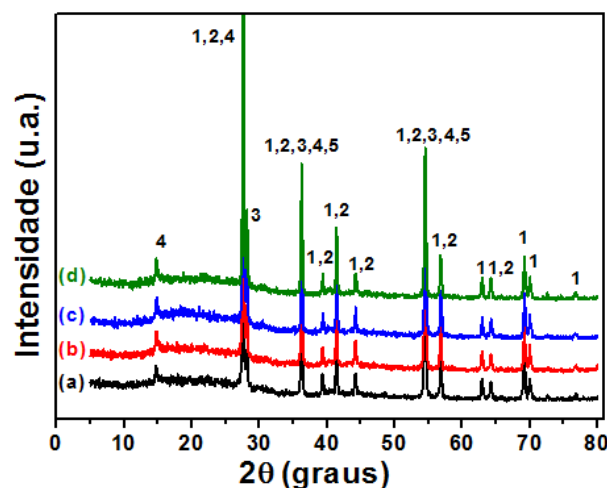


Figura 39: Difratograma DRX das cinzas das amostras: a) branco, b) CCN9, c) MDP9 e d) PEA6. Em destaque os picos 1) TiO_2 , 2) pirofosfato de titânio, 3) ácido bórico, 4) óxido de boro e 5) fosfato de boro.

A região carbonosa está sujeita à oxidação superficial quando atinge temperaturas elevadas.[32] Os sais inorgânicos presentes na formulação original permanecem no carvão e fortalecem a superfície do revestimento protetor quando são alcançadas temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$.[86]

A presença de TiO_2 é observada nos picos $27,6^\circ$ (110); $36,3^\circ$ (101); $39,4^\circ$ (200); $41,4^\circ$ (110); $44,2^\circ$ (210); $54,5^\circ$ (211); $56,8^\circ$ (220); $62,9^\circ$ (002); $64,2^\circ$ (310); $69,2^\circ$ (301); $69,9^\circ$ (112) and $76,7^\circ$ (202). Aziz *et al.* [108] afirmam que o TiO_2 disperso na tinta aumenta a difusão de gases não-inflamáveis para a região externa do sistema intumescente, e ainda pode contribuir para que ocorra um efeito sinérgico com os demais reagentes que prolongue a resistência ao calor.[109]

O óxido de boro foi detectado em $27,6^\circ$; $36,3^\circ$ e $54,5^\circ$ que correspondem aos planos (310), (400) e (442), respectivamente. Jimenez *et al.*[110] afirmam que o óxido de boro auxilia no confinamento dos gases gerados pela degradação da tinta, permitindo uma alta expansão com uma boa resistência mecânica.

Ullah *et al.* [86] verificaram que o fosfato de boro possui boas propriedades retardantes de chama. O fosfato de boro é detectado em dois picos a $36,3^\circ$ (110) e $54,9^\circ$ (202).

A presença de pirofosfato de titânio é confirmada no difratograma pelos picos $27,6^\circ$ (721); $36,3^\circ$ (931); $39,4^\circ$ (951); $41,4^\circ$ (690); $44,2^\circ$ (972); $56,8^\circ$ (1433) e $64,2^\circ$ (1562). Diversos autores [111, 112] afirmam que a produção de pirofosfato de titânio acontece

quando é utilizado o reagente polifosfato de amônio em conjunto com o TiO_2 na formulação de revestimentos intumescentes.

Há possibilidade de ácido bórico em excesso na formulação da tintas. Tal reagente é essencial para o início do mecanismo de intumescência nos revestimentos. Logo, as amostras formuladas podem ter um tempo extra de proteção, considerando que o ácido bórico ainda está presente no carvão residual.

Os resultados de DRX confirmam a formação de óxidos estáveis. A presença de óxidos no carvão residual é considerada útil à camada carbonosa para fortalecer a barreira física que minimiza o fluxo de calor.

Pela análise de DRX, podemos confirmar também que a superfície do aço não sofreu alteração. O revestimento não foi completamente consumido durante o teste de queima protegendo o substrato metálico.

5.7 Microscopia óptica da superfície carbonosa das amostras de tinta

5.7.1 Tintas formuladas com biomassa que apresentaram melhor intumescência

As amostras com as tintas que resultaram em menores temperaturas no teste de queima (PEA6, CCN9 e MDP9) foram submetidas ao ensaio de microscopia óptica de suas superfícies após o ensaio de resistência à chama. A Figura 40 explora a presença de poros na região carbonosa do branco e das amostras PEA6, CCN9 e MDP9. As regiões brancas indicam os óxidos formados na superfície pelo processo de intumescência e confirmam as análises de TGA e DRX.

Nas micrografias é possível observar a formação de poros na camada carbonosa. Durante a queima da tinta intumescente são formadas micro bolhas de ar que atuam como um isolante térmico, protegendo o material do fluxo de calor, e conseqüentemente da degradação térmica. Esta é a terceira etapa do mecanismo intumescente e é fundamental uma região carbonosa com poros para que ocorra a expansão do material [113, 114].

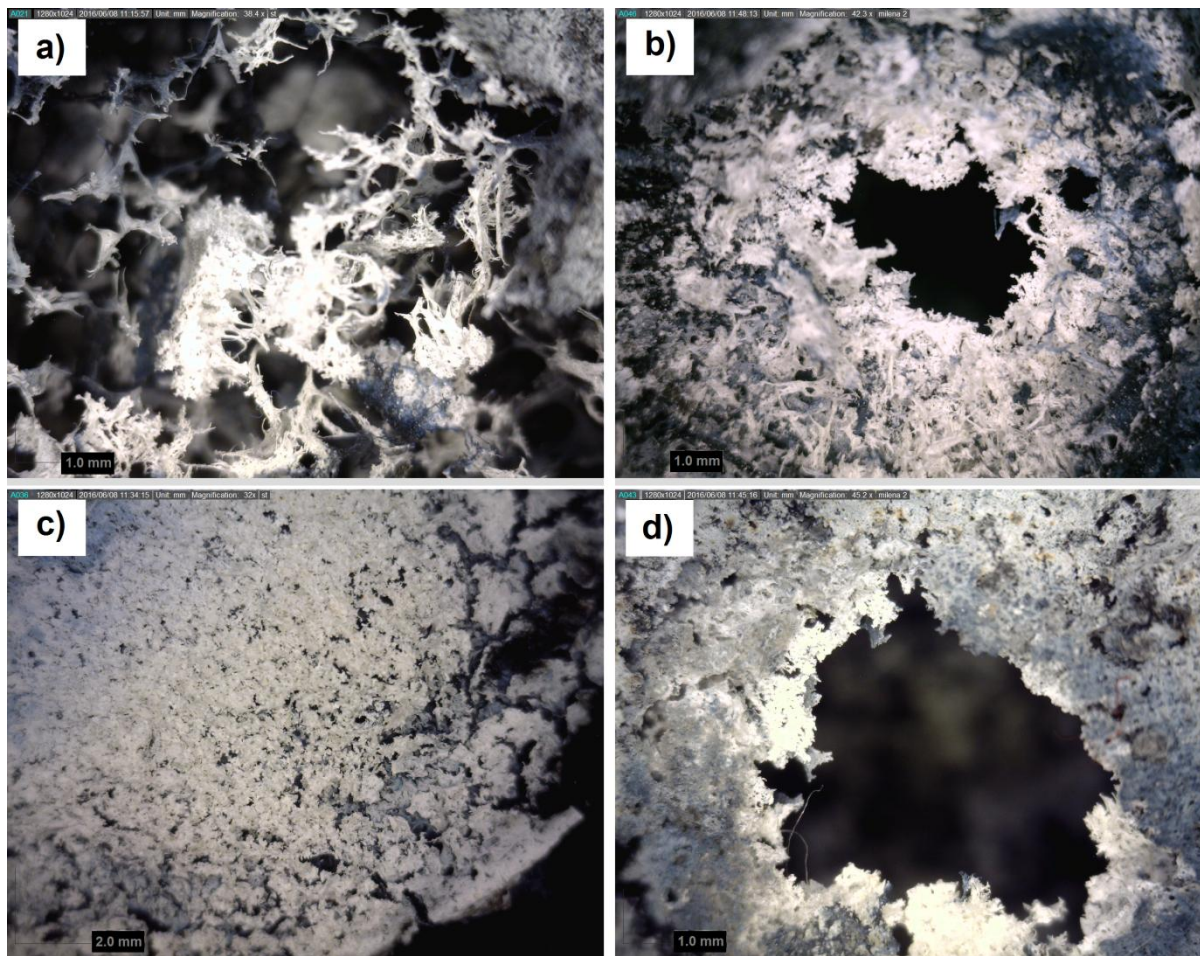


Figura 40: Imagens de microscopia óptica das amostras: a) branco, b) PEA6, c) CCN9 e d) MDP9 após o teste de resistência à chama.

Segundo Lecouvet *et al.* [88], a partir um corte transversal na camada carbonosa, a estrutura intumescente de suas amostras revelam uma espuma multicelular. Com a formação de produtos de degradação, a camada carbonosa fica susceptível à rupturas. Dadas essas circunstâncias, os autores acreditam que a estrutura porosa auxilia no controle da pressão interna do material intumescente.

5.7.2 Tintas formuladas com biomassa de casca de caroço de pêsego e grafite expansível

Após o teste de queima, as superfícies das amostras foram examinadas por microscopia óptica. Na Figura 41 verifica-se a presença de poros na região carbonosa do branco e das amostras PEA6, EG PEA6 e EG. As regiões brancas indicam a presença de óxidos na superfície, o que confirma os dados das análises de TGA e DRX.

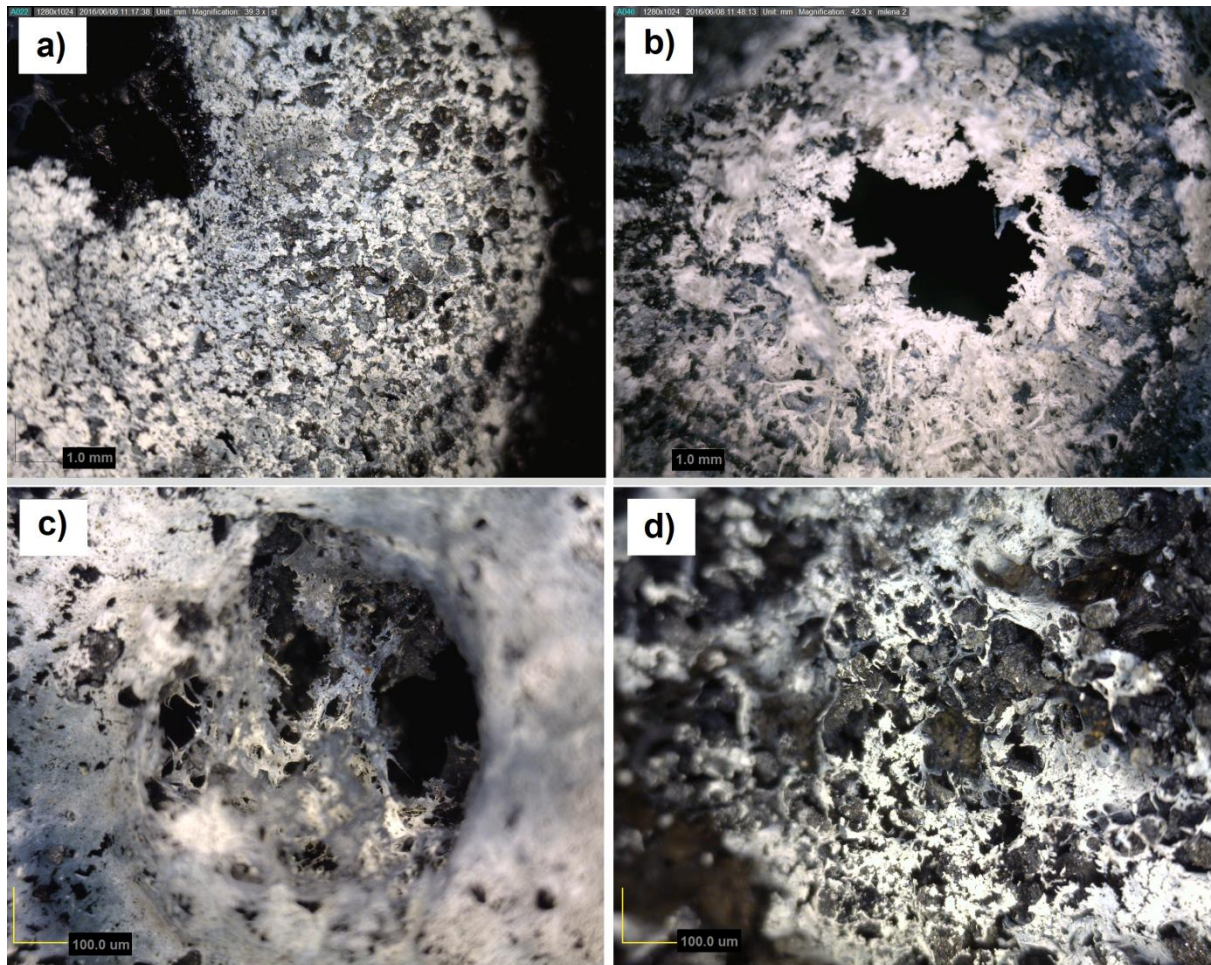


Figura 41: Imagens de microscopia óptica das amostras: a) branco, b) PEA6, c) EG PEA6 e d) EG após o teste de resistência à chama.

Em todas as amostras é possível observar a formação de poros na camada carbonosa. As micro bolhas de ar formadas durante o mecanismo intumescente protegem o material da degradação térmica. A etapa de formação de poros é fundamental para a expansão do revestimento [113, 114].

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de resistência à chama atestaram a eficácia da casca de caroço de pêsego, da fibra de coco e do resíduo de madeira como fonte de carbono na composição de tintas intumescentes. A tinta com casca de caroço de pêsego na sua composição foi constatada como ideal com um percentual de 6% em massa, enquanto que com 9% apresentou melhores resultados para as amostras de fibra de coco e de resíduo de madeira. As amostras CCN9 e PEA6 apresentaram a menor temperatura máxima de 125 °C, enquanto que a amostra MDP9 atingiu 124 °C, o que confirma o auxílio da biomassa na proteção do substrato contra a degradação térmica.

O grafite expansível, um aditivo extensamente utilizado no mercado, ao ser adicionado na tinta formulada com casca de caroço de pêsego (EG PEA6) atribuiu uma maior resistência física e térmica à camada carbonosa durante o teste de queima. Com isso, não houve danos significativos à camada carbonosa dos revestimentos formulados com o aditivo, protegendo o material do fluxo de calor constante. Porém a tinta formulada apenas com grafite expansível reproduziu uma expansão mínima, o que pode dificultar o processo de intumescência.

As análises de FTIR mostram celulose, hemicelulose e lignina, os principais componentes das biomassas utilizadas neste trabalho por espectros e termogramas comparados com as informações publicadas anteriormente na literatura. Também por FTIR, foi visto que nas biomassas não há moléculas com grupos funcionais que possam liberar subprodutos tóxicos ao serem submetidas à temperaturas elevadas.

Alguns fenômenos de degradação dos componentes das tintas testadas neste trabalho foram verificados por TGA. As amostras com biomassa na formulação precisaram de uma temperatura elevada para a ocorrência da degradação térmica. Assim, podemos concluir que é necessário uma temperatura maior para o revestimento perder a função intumescente. Com as análises de TGA das cinzas das tintas queimadas é possível observar que os revestimentos podem suportar um período maior de exposição ao calor severo.

As análises de TGA e de DRX possibilitaram a observação da formação de óxidos estáveis no carvão que aumentam a estabilidade térmica e reforçam a resistência mecânica da camada carbonosa. As imagens de microscopia óptica corroboram a presença de óxidos no carvão residual e mostraram também, os poros formados (evento importante para que ocorra expansão no sistema intumescente).

Os resultados revelaram uma possível utilização da biomassa lignocelulósica como fonte de carbono em tintas intumescentes. Esta nova aplicação pode valorizar estes resíduos e contribuir para uma economia cíclica e a preservação do meio ambiente. Podemos concluir também, que o grafite expansível, somado às tintas formuladas com casca de caroço de pêsego, promove uma maior resistência da camada carbonosa quando o revestimento é exposto à chama.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma medida da distribuição granulométrica dos compostos naturais que forem utilizados.
- Formular tinta intumescente bicomponente com propriedades anticorrosivas.
- Formular tinta intumescente à base água para aplicação em madeira.
- Ampliar a visualização do mecanismo de intumescência através de pausas sucessivas no teste de queima para uma melhor visualização da formação de micro bolhas no revestimento em expansão.
- Utilizar a técnica de microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia do carvão residual após teste de queima.
- Determinar o índice de propagação da chama com a técnica do painel radiante.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Han, Z., A. Fina, and G. Malucelli, *Thermal shielding performances of nano-structured intumescent coatings containing organo-modified layered double hydroxides*. Progress in Organic Coatings, 2015. **78**: p. 504-510.
2. Nørgaard, K.P., et al., *Investigation of char strength and expansion properties of an intumescent coating exposed to rapid heating rates*. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(12): p. 1851-1857.
3. Zia-ul-Mustafa, M., et al., *Thermal and pyrolysis analysis of minerals reinforced intumescent fire retardant coating*. Progress in Organic Coatings, 2017. **102, Part B**: p. 201-216.
4. Jimenez, M., S. Duquesne, and S. Bourbigot, *High-throughput fire testing for intumescent coatings*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(22): p. 7475-7481.
5. Butler, K.M., *Physical Modeling of Intumescent Fire Retardant Polymers*, in ACS Symposium Series. 1997. p. 214-229.
6. Duquesne, S., et al., *Thermoplastic resins for thin film intumescent coatings – towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(1): p. 63-69.
7. Bourbigot, S., et al., *Recent advances for intumescent polymers*. Macromolecular Materials and Engineering, 2004. **289**(6): p. 499-511.
8. Qian, W., et al., *Formulation of intumescent flame retardant coatings containing natural-based tea saponin*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015. **63**(10): p. 2782-2788.
9. Duquesne, S., et al., *Intumescent paints: Fire protective coatings for metallic substrates*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180-181**: p. 302-307.
10. Lligadas, G., et al., *Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective*. Materials Today, 2013. **16**(9): p. 337-343.
11. Wladyka-Przybylak, M. and R. Kozłowski, *Thermal characteristics of different intumescent coatings*. Fire and Materials, 1999. **23**(1): p. 33-43.
12. Cartier, L., et al., *Optimization of Processing Parameters for Fire-Retardant Polymer-Based Formulations*, in ACS Symposium Series. 2001. p. 186-199.
13. Carosio, F., et al., *Green DNA-based flame retardant coatings assembled through Layer by Layer*. Polymer, 2013. **54**(19): p. 5148-5153.
14. Cheng, Y. and C.H. Wang, *Enabling sustainable development through creative and innovative chemical engineering-APCChE 2012 special issue on energy, water, and environment*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(30): p. 9919-9920.
15. Martins, N.O., *Ecosystems, strong sustainability and the classical circular economy*. Ecological Economics, 2016. **129**: p. 32-39.
16. Kurańska, M., et al., *Bio-based polyurethane-polyisocyanurate composites with an intumescent flame retardant*. Polymer Degradation and Stability, 2016. **127**: p. 11-19.
17. Wang, J., et al., *High yield production and purification of 5-hydroxymethylfurfural*. AIChE Journal, 2013. **59**(7): p. 2558-2566.
18. Alongi, J., Z. Han, and S. Bourbigot, *Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review*. Progress in Polymer Science, 2015. **51**: p. 28-73.

19. Jimenez, M., S. Duquesne, and S. Bourbigot, *Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(3): p. 404-409.
20. Mesquita, L., et al., *Ensaio de Resistência ao Fogo de Vigas em Aço Protegidas com Tinta Intumescente*. Disponível em: http://www-ext.lnec.pt/APAET/pdf/Rev_12_A13.pdf, data de acesso [23/05/2010], 2006.
21. Vandersall, H.L., *Intumescent coating systems, their development and chemistry*. *J of Fire & Flammability*, 1970. **1**: p. 97-140.
22. Camino, G., L. Costa, and L. Trossarelli, *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I-Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures*. *Polymer Degradation and Stability*, 1984. **6**(4): p. 243-252.
23. Fazano, C.A.T., *Tintas: Métodos de controle de pinturas e superfícies*. 1990: hemus.
24. Fazenda, M., *Tintas e Vernizes—Ciência e Tecnologia*, ABRAFATI—Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. Edgard Blücher, São Paulo, 2009.
25. Wicks Jr, Z.W., et al., *Organic coatings: science and technology*. 2007: John Wiley & Sons.
26. Bilotta, A., D. de Silva, and E. Nigro, *Tests on intumescent paints for fire protection of existing steel structures*. *Construction and Building Materials*, 2016. **121**: p. 410-422.
27. Anna, P., et al., *Intumescent flame retardant systems of modified rheology*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(2): p. 243-247.
28. Lai, X., et al., *Flame-retardant mechanism of a novel polymeric intumescent flame retardant containing caged bicyclic phosphate for polypropylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 2015. **113**: p. 22-31.
29. Feng, D., Z. Zhou, and M. Bo, *An investigation of the thermal degradation of melamine phosphonite by XPS and thermal analysis techniques*. *Polymer Degradation and Stability*, 1995. **50**(1): p. 65-70.
30. Costa, L., et al., *Flame-retardant properties of phenol-formaldehyde-type resins and triphenyl phosphate in styrene-acrylonitrile copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. **68**(7): p. 1067-1076.
31. Wang, X., et al., *Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer*. *Polymer*, 2010. **51**(11): p. 2435-2445.
32. Neininger, S.M., et al., *A study of the global kinetics of thermal degradation of a fibre-intumescent mixture*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(2): p. 187-194.
33. Gravit, M., et al. *Estimation of the pores dimensions of intumescent coatings for increase the fire resistance of building structures*. in *Procedia Engineering*. 2015.
34. Puri, R.G. and A.S. Khanna, *Intumescent coatings: A review on recent progress*. *Journal of Coatings Technology Research*, 2017. **14**(1).
35. Bulewicz, E.M., et al., *Intumescent silicate-based materials: Mechanism of swelling in contact with fire*. *Fire and Materials*, 1985. **9**(4): p. 171-175.
36. Czepel, H., F. Jilek, and H. Zochbauer, *Thermally expandable sealants*. 1981, Google Patents.
37. Duquesne, S., et al., *Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **74**(3): p. 493-499.
38. de Souza, M.M., et al., *Biomass as the Carbon Source in Intumescent Coatings for Steel Protection against Fire*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016. **55**(46): p. 11961-11969.

39. Montaudo, G., et al., *Intumescent flame retardant for polymers. III. The polypropylene–ammonium polyphosphate–polyurethane system*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. **30**(4): p. 1449-1460.
40. Gao, S., et al., *Effect of polysiloxane and silane-modified SiO₂ on a novel intumescent flame retardant polypropylene system*. Polymers for Advanced Technologies, 2011. **22**(12): p. 2609-2616.
41. Alongi, J., et al., *Intrinsic intumescent-like flame retardant properties of DNA-treated cotton fabrics*. Carbohydrate Polymers, 2013. **96**(1): p. 296-304.
42. Alongi, J., et al., *DNA: A novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(15): p. 4779-4785.
43. Alongi, J., et al., *Thermal degradation of DNA, an all-in-one natural intumescent flame retardant*. Polymer Degradation and Stability, 2015. **113**: p. 110-118.
44. Alongi, J., et al., *Intumescent features of nucleic acids and proteins*. Thermochimica Acta, 2014. **591**: p. 31-39.
45. Feng, J.X., S.P. Su, and J. Zhu, *An intumescent flame retardant system using β -cyclodextrin as a carbon source in polylactic acid (PLA)*. Polymers for Advanced Technologies, 2011. **22**(7): p. 1115-1122.
46. Limayem, A. and S.C. Ricke, *Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(4): p. 449-467.
47. Wegner, T.H. and E. Philip Jones, *A Fundamental Review of the Relationships between Nanotechnology and Lignocellulosic Biomass*, in *The Nanoscience and Technology of Renewable Biomaterials*. 2009. p. 1-41.
48. Pardini, A.F., *Contribuição ao entendimento da aplicação da certificação LEED e do conceito de custos no ciclo de vida em empreendimentos mais sustentáveis no Brasil*. 2009.
49. Rubin, E.M., *Genomics of cellulosic biofuels*. Nature, 2008. **454**(7206): p. 841.
50. Patel, A., et al., *Sustainable biodiesel production from oleaginous yeasts utilizing hydrolysates of various non-edible lignocellulosic biomasses*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **62**: p. 836-855.
51. Anastas, P. and N. Eghbali, *Green Chemistry: Principles and Practice*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 301-312.
52. Gírio, F.M., et al., *Hemicelluloses for fuel ethanol: A review*. Bioresource Technology, 2010. **101**(13): p. 4775-4800.
53. Österberg, M. and J.J. Valle-Delgado, *Surface forces in lignocellulosic systems*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2017. **27**: p. 33-42.
54. Santos, F.A., et al., *Potential of sugarcane straw for ethanol production*. Química Nova, 2012. **35**(5): p. 1004-1010.
55. Rabelo, S.C., *Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar*. 2007.
56. John, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
57. Vásquez, M.P., et al., *Enzymatic Hydrolysis Optimization to Ethanol Production by Simultaneous Saccharification and Fermentation*, in *Applied Biochemistry and Biotechnology: The Twenty-Eighth Symposium Proceedings of the Twenty-Eight Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held April 30–May 3, 2006, in Nashville, Tennessee*, J.R. Mielenz, et al., Editors. 2007, Humana Press: Totowa, NJ. p. 141-153.
58. Hon, D.N.-S., *Chemical modification of lignocellulosic materials*. 1995: CRC Press.

59. Ogata, B.H., *Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias*. 2013, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz.
60. El Seoud, O.A., et al., *Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter?* Cellulose, 2008. **15**(3): p. 371-392.
61. Le Floch, A., M. Jourdes, and P.-L. Teissedre, *Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review*. Carbohydrate Research, 2015. **417**: p. 94-102.
62. Goldstein, I.S., *Organic chemicals from biomass*. Vol. 310. 1981: CRC Press Boca Raton, FL.
63. Silva, R., et al., *Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites*. Química Nova, 2009. **32**(3): p. 661-671.
64. Fengel, D. and G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. 1983: Walter de Gruyter.
65. Denoya, G.I., et al., *Suitability of different varieties of peaches for producing minimally processed peaches preserved by high hydrostatic pressure and selection of process parameters*. LWT - Food Science and Technology, 2017. **78**: p. 367-372.
66. MADAIL, J.C. and M. RASEIRA, *Aspectos da produção e mercado do pêssego no Brasil*. Embrapa Clima Temperado. Circular técnica, 2008.
67. Madail, J.C.M., L.J. Reichert, and D. Dossa, *Análise da rentabilidade dos sistemas empresarial e familiar de produção de pêssego no sul do Rio Grande do Sul*. Embrapa Clima Temperado. Documentos, 2002.
68. Migliorini, M.V., *Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente e espectrometria de massas por tempo de voo no estudo dos bio-óleos obtidos pela pirólise da palha de cana de açúcar e caroço de pêssego*. 2015.
69. Maragkaki, A.E., et al., *Quantitative and Qualitative Analysis of Biomass from Agro-industrial Processes in the Central Macedonia Region, Greece*. Waste and Biomass Valorization, 2016. **7**(2): p. 383-395.
70. Saratale, R.G., et al., *Preparation of activated carbons from peach stone by H4P2O7 activation and its application for the removal of Acid Red 18 and dye containing wastewater*. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2016. **51**(2): p. 164-177.
71. Balsamo, M., et al., *Dynamic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbons*. Adsorption, 2015. **21**(8): p. 633-643.
72. Gao, Y., et al., *Factors affecting the yield of bio-oil from the pyrolysis of coconut shell*. SpringerPlus, 2016. **5**(1).
73. Franck, R.R., *Bast and other plant fibres*. Vol. 39. 2005: Crc Press.
74. Yin, L., et al., *3-Dimensional hierarchical porous activated carbon derived from coconut fibers with high-rate performance for symmetric supercapacitors*. Materials & Design, 2016. **111**: p. 44-50.
75. dos Santos Melo¹, L., T.L.S. Santos, and M.U.C. Nunes, *Avaliação de Métodos Alternativos para a Biodegradação da Casca do Coco Seco*.
76. Bledzki, A.K. and J. Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in Polymer Science, 1999. **24**(2): p. 221-274.
77. Basak, S., et al., *Green coconut shell extract and boric acid: new formulation for making thermally stable cellulosic paper*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016. **91**(11): p. 2871-2881.
78. Rosa, M.d.F., et al., *Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde*. Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado Técnico, 2001.

79. Nascimento, D.M.d., et al., *A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways.* Industrial Crops and Products, 2016. **93**: p. 66-75.
80. Marchiori, J.N.C., *Dendrologia das gimnospermas.* 1996: UFSM.
81. Severiano, L.C., et al., *Evaluation of the effects of gamma radiation on thermal properties of wood species used in Brazilian artistic and cultural heritage.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **106**(3): p. 783-786.
82. da Costa Leite, D.M., *Avaliação nutricional da semente do Pinheiro-do-Paraná (Araucaria angustifolia).* 2007, Universidade Santa Úrsula.
83. Mano, E.B., *Polímeros como materiais de engenharia.* 2000: Edgard Blücher.
84. Puri, R.G. and A.S. Khanna, *Effect of cenospheres on the char formation and fire protective performance of water-based intumescent coatings on structural steel.* Progress in Organic Coatings, 2016. **92**: p. 8-15.
85. Gillani, Q.F., et al., *Effect of Dolomite Clay on Thermal Performance and Char Morphology of Expandable Graphite Based Intumescent Fire Retardant Coatings.* Procedia Engineering, 2016. **148**: p. 146-150.
86. Ullah, S., F. Ahmad, and P.S.M.M. Yusoff, *Effect of boric acid and melamine on the intumescent fire-retardant coating composition for the fire protection of structural steel substrates.* Journal of Applied Polymer Science, 2013. **128**(5): p. 2983-2993.
87. Bourbigot, S., et al., *Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane.* Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(8): p. 1230-1237.
88. Lecouvet, B., et al., *A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene.* Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(11): p. 2268-2281.
89. Gardelle, B., et al., *Characterization of the carbonization process of expandable graphite/silicone formulations in a simulated fire.* Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(5): p. 1052-1063.
90. Rosa, M.F., et al., *Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.* Carbohydrate Polymers, 2010. **81**(1): p. 83-92.
91. Fang, J.M., R.C. Sun, and J. Tomkinson, *Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction.* Cellulose, 2000. **7**(1): p. 87-107.
92. Lawther, J.M. and R. Sun, *The fractional characterisation of polysaccharides and lignin components in alkaline treated and atmospheric refined wheat straw.* Industrial Crops and Products, 1996. **5**(2): p. 87-95.
93. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts.* 2004: John Wiley & Sons.
94. Stewart, D. and I. Morrison, *Ft-ir spectroscopy as a tool for the study of biological and chemical treatments of barley straw.* Journal of the Science of Food and Agriculture, 1992. **60**(4): p. 431-436.
95. Titelman, G.I., et al., *Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide.* Carbon, 2005. **43**(3): p. 641-649.
96. Liu, Y., et al., *A novel strategy to directly fabricate flexible hollow nanofibers with tunable luminescence-electricity-magnetism trifunctionality using one-pot electrospinning.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(35): p. 22977-22984.
97. Khalil, H.S.A., M.S. Alwani, and A.K.M. Omar, *Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers.* BioResources, 2007. **1**(2): p. 220-232.

98. Mircescu, N.E., et al., *FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine*. *Vibrational Spectroscopy*, 2012. **62**: p. 165-171.
99. Merline, D.J., S. Vukusic, and A.A. Abdala, *Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism*. *Polymer Journal*, 2013. **45**(4): p. 413-419.
100. Zhang, R., et al., *Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid)*. *Polymer Engineering and Science*, 2012. **52**(12): p. 2620-2626.
101. Harris, A.T. and Z. Zhong, *Non-isothermal thermogravimetric analysis of plywood wastes under N₂, CO₂ and O₂ atmospheres*. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2008. **3**(5): p. 473-480.
102. Mothé, C.G. and I.C. De Miranda, *Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. **97**(2): p. 661-665.
103. Barneto, A.G., et al., *Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009. **86**(1): p. 108-114.
104. Sánchez, G., et al., *The thermal behaviour of cured epoxy-resins. The influence of metallic fillers*. *Polymer Degradation and Stability*, 1993. **40**(1): p. 109-114.
105. Jimenez, M., S. Duquesne, and S. Bourbigot, *Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action*. *Thermochimica Acta*, 2006. **449**(1-2): p. 16-26.
106. Balci, S., N.A. Sezgi, and E. Eren, *Boron oxide production kinetics using boric acid as raw material*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012. **51**(34): p. 11091-11096.
107. Yang, S., et al., *Synergistic flame-retardant effect of expandable graphite and phosphorus-containing compounds for epoxy resin: Strong bonding of different carbon residues*. *Polymer Degradation and Stability*, 2016. **128**: p. 89-98.
108. Aziz, H. and F. Ahmad, *Effects from nano-titanium oxide on the thermal resistance of an intumescent fire retardant coating for structural applications*. *Progress in Organic Coatings*, 2016. **101**: p. 431-439.
109. Scharf, D., et al., *Studies on flame retardant intumescent char: part I*. *Fire safety journal*, 1992. **19**(1): p. 103-117.
110. Jimenez, M., S. Duquesne, and S. Bourbigot, *Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating*. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **201**(3-4): p. 979-987.
111. Wilkie, C.A. and A.B. Morgan, *Fire retardancy of polymeric materials*. 2009: CRC press.
112. Wang, Z., E. Han, and W. Ke, *Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings*. *Corrosion Science*, 2007. **49**(5): p. 2237-2253.
113. Mouritz, A.P. and A.G. Gibson, *Fire properties of polymer composite materials*. Vol. 143. 2007: Springer Science & Business Media.
114. Wladyka-Przybylak, M. and R. Kozłowski, *The thermal characteristics of different intumescent coatings*. *Fire and Materials*, 1999. **23**(1): p. 33-43.

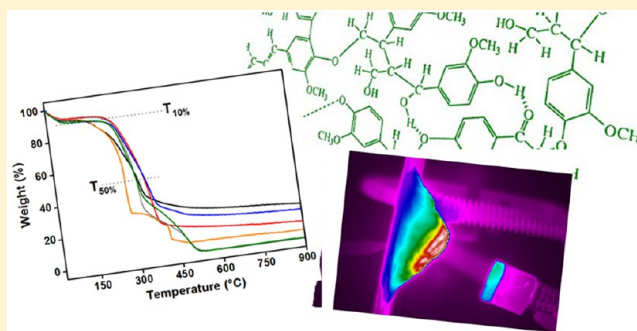
ANEXO

Biomass as the Carbon Source in Intumescent Coatings for Steel Protection against Fire

Milena M. de Souza, Stéphanie C. de Sá, Ariane V. Zmozinski,* Rafael S. Peres, and Carlos A. Ferreira

LAPOL/PPGE3M-Laboratório de Materiais Poliméricos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brazil

ABSTRACT: Intumescent coatings formulated with coconut fiber (CCN), wood waste (MDP), and peach stone (PEA) biomasses were tested. Different formulations with variable concentrations of biomasses were carried out. Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) confirm that lignin and cellulose are constituents of these compounds. Fire-resistance testing confirms the percentage of 9% in dry mass as the optimal amount of CCN and MDP, while 6% is ideal for PEA. IR thermal images show the thermal protection and high expansion on the intumescent coatings (600% for CCN9, 1300% for MDP9, and 1600% for PEA6) and corroborate the data of the thermocouple. The maximum temperatures on the back of the substrate were 120 °C with biomass-based intumescent coatings and 474 °C for uncoated steel. TGA and X-ray diffraction of the coatings confirm the formation of stable oxides. Optical microscopy images show the presence of pores in the char layer.



1. INTRODUCTION

Concern about human safety in fire situations requires the development of new materials that are efficient for thermal isolation and with flame-retardant properties. In this context, the development of a new class of protective coatings, called “intumescent”, has become a solution in many circumstances since the 1970s.¹ An appropriate protection of steel structures against fire in buildings increases the time for evacuation, and this time is a parameter of the standards in some countries.^{2–4} Steel structures start to collapse in temperatures higher than 450 °C, which is easily reached in fire situations.^{5,6}

Intumescent coatings are formed with some components that have different functions: acid source, carbon source, and expansion agent.⁷ These compounds when exposed to high temperatures react together to form a thermal protective and insulating layer.⁴ The acid reacts with the carbon source to form an ester at the same time that the mixture of materials is melting.¹ After that, the ester forms a residue and the released gases generate bubbles in the melting mass with diameters of micrometer magnitude.^{1,3}

The most efficient flame retardants are halogenated, but these compounds release elements during their combustion that are toxic especially for human health and the environment.^{3,8,9} Recently, Alongi et al.¹ published a review with many green alternative materials for flame retardance and intumescence. The behavior of deoxyribose nucleic acid (DNA) and casein as intumescent was reported by Alongi et al.¹⁰ These compounds, when exposed to a propane flame, formed a very thermal-resistant residue that is essential for intumescent coating formulation.¹⁰ The same group of researchers employed DNA extracted from fish fluids as a flame-retardant

compound in cotton materials.^{11,12} Feng et al.¹³ proposed to replace pentaerythriol by a green carbon source called β -cyclodextrin. Qian et al.⁸ described the use of a natural extract, tea saponin, as a carbon source and blowing agent in intumescent coatings.

Biomass is a renewable source of energy that has the main objective of reducing the use of fossil fuels.¹⁴ The efficiency of peach stones and wood wastes was studied as biomass for domestic boilers by Rabaçal et al.¹⁵ The presence of SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Fe₂O₃, and CaO as major compounds in the ashes of peach stones and wood wastes shows the presence or formation of stable oxides in this biomass. Mothé and Miranda¹⁶ studied the thermal behavior of coconut fibers and reported a residue of approximately 20% in thermogravimetric analysis (TGA) at nitrogen flow.¹⁶ The major compounds found in coconut fiber and peach stones are lignin and cellulose.^{17–19}

The aim of this work is to study the behavior of coconut fiber, peach stone, and wood waste biomasses as carbon sources in intumescent coatings. Different proportions of all of the biomasses applied in an intumescent coating formulated with epoxy resin, melamine, triphenyl phosphate (TPP), and boric acid were tested. The thermal isolation efficiency of steel plates was monitored by fire testing, and the coatings were characterized by TGA, X-ray diffraction (XRD), Fourier

Received: September 12, 2016

Revised: October 17, 2016

Accepted: November 3, 2016

Published: November 3, 2016

Table 1. Composition of Intumescent Coatings^a

coating	resin (%)	biomass ^b (%)	melamine (%)	boric acid (%)	TPP (%)	TiO ₂ (%)	PVC ^c (%)
blank	77.0		6.5	6.5	3.5	6.5	15
Low Concentration of Biomass							
CCN3	74.0	3.0	6.5	6.5	3.5	6.5	20
MDP3	74.0	3.0	6.5	6.5	3.5	6.5	22
PEA3	74.0	3.0	6.5	6.5	3.5	6.5	22
Medium Concentration of Biomass							
CCN6	71.0	6.0	6.5	6.5	3.5	6.5	24
MDP6	71.0	6.0	6.5	6.5	3.5	6.5	27
PEA6	71.0	6.0	6.5	6.5	3.5	6.5	27
High Concentration of Biomass							
CCN9	68.0	9.0	6.5	6.5	3.5	6.5	27
MDP9	68.0	9.0	6.5	6.5	3.5	6.5	32
PEA9	68.0	9.0	6.5	6.5	3.5	6.5	32

^aAll percentages are given in the total dry mass. ^bCCN = biomass of coconut fiber; MDP = biomass of wood waste; PEA = biomass of peach stone. ^cPVC = pigment volume concentration.

transform infrared (FTIR) analysis, optical microscopy (OM), and IR mapping.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Materials. The epoxy resin Araldite 488 N40 (Huntsman, Germany) was used as a binder in the intumescent coating formulations. The intumescent system was prepared with TPP (Tokyo Chemical Industry, Japan), boric acid (Synth, Brazil), melamine (Sigma-Aldrich, USA), TiO₂ (Polimerum, Brazil), and biomass. The coconut fiber, peach stone (shell without almond), and wood waste biomass samples were supplied by local researchers and milled in a knife mill until the particle sizes reached 250 μm. The wood waste is a medium-density particle board (MDP; manufactured from the log of the softwood pine) residue.

2.2. Intumescent Coating Formulation. The compositions of the tested intumescent coatings are given in Table 1. First, the epoxy resin was dispersed in a model DISPERMAT N1 coating disperser (WMA-GETZMANN GMBH, Germany) under constant stirring at 3000 rpm for 10 min using methyl ethyl ketone (MBN Chemicals, Brazil) as the solvent. Afterward, boric acid, melamine, and the biomass were added, and the system was kept under stirring for 30 min at 3000 rpm. The pigment volume concentrations (PVC) were within the range of 20% and 32% (between 3% and 9% of biomass in dry mass). Concentrations greater than 9% of the biomass impair the paint formulation (bad dispersion of the solids and excessive viscosity), making impractical the coating application over the substrate.

2.3. Sample Preparation. The coatings were applied over AISI 1010 steel samples with sizes of 100 mm × 100 mm × 1 mm that were previously degreased with acetone and polished with #100 sandpaper. Aluminum molds with 1.5 mm height were used to control the paint thickness. The molds were fixed on steel samples with adhesive tape. The coatings were applied inside the mold and dried at room temperature for 48 h. The final thickness of the dry films (intumescent coating) was 1.5 mm.

2.4. Fire-Resistance Test. The fire-resistance test was conducted for each intumescent coating, sampled in triplicate. A butane flame was applied for 30 min by a VersaFlame model 2200 blowtorch (Dremel, Germany) at a 2.5 cm distance from the coating. The butane torch reaches a maximum temperature of 1150 °C. The increase in the temperature after application of

the flame was measured on the backside of the metal substrate by a type K thermocouple (Thermomax, Brazil). Figure 1 shows the experimental setup for the fire test experiment.

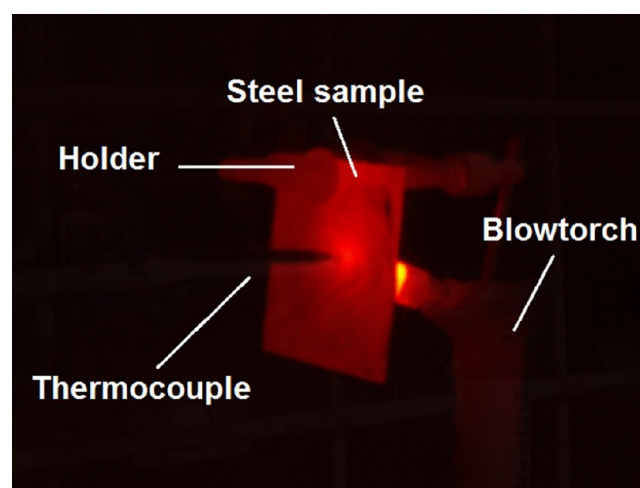


Figure 1. Experimental setup for fire test experiment.

The temperature distribution (mapping) on the backside and on the side of the samples was carried out with a Fluke Ti400 thermography camera (Fluke, Canada) in the IR spectral range.

2.5. Characterization. TGA of the samples was conducted on a thermogravimetric analyzer model TGA Q50 (TA Instruments, USA) using a sample mass of approximately 10 mg. TGA experiments were carried out in inert atmosphere (N₂) and synthetic air at the temperature range of 25–900 °C at a heating rate of 20 °C/min.

FTIR analysis was carried out with a Spectrum 100 spectrometer (PerkinElmer, USA) using KBr pellets for sample preparation. OM images were obtained using a Dino-lite (model AM3111) USB digital microscope.

XRD was performed to investigate the oxide formation after application of the flame. The XRD patterns were obtained by analyzing the char residue. The equipment used was a Philips X'pert MPD with Cu K radiation and a scan rate of 0.05°/s at a 2θ angle (4–80°).

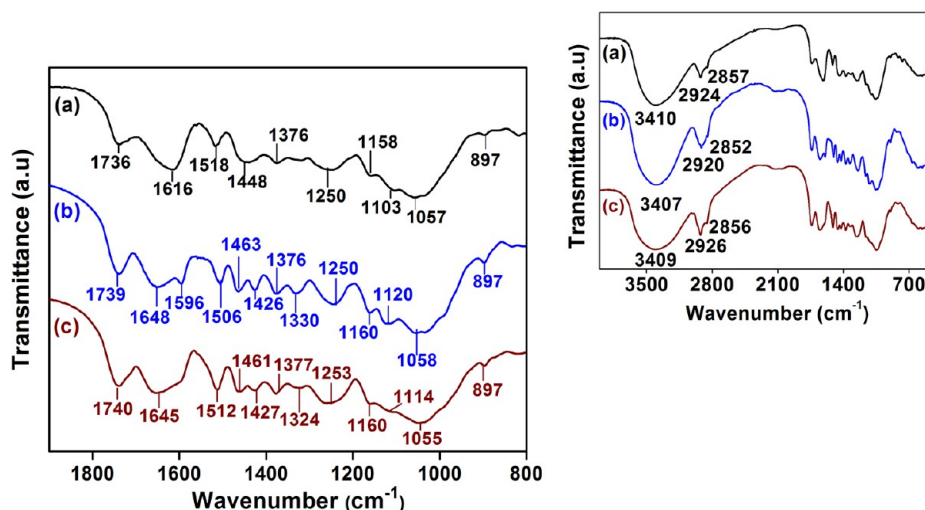


Figure 2. FTIR spectra of (a) coconut fiber, (b) wood waste, and (c) peach stone biomasses. The inset represents the total FTIR spectra.

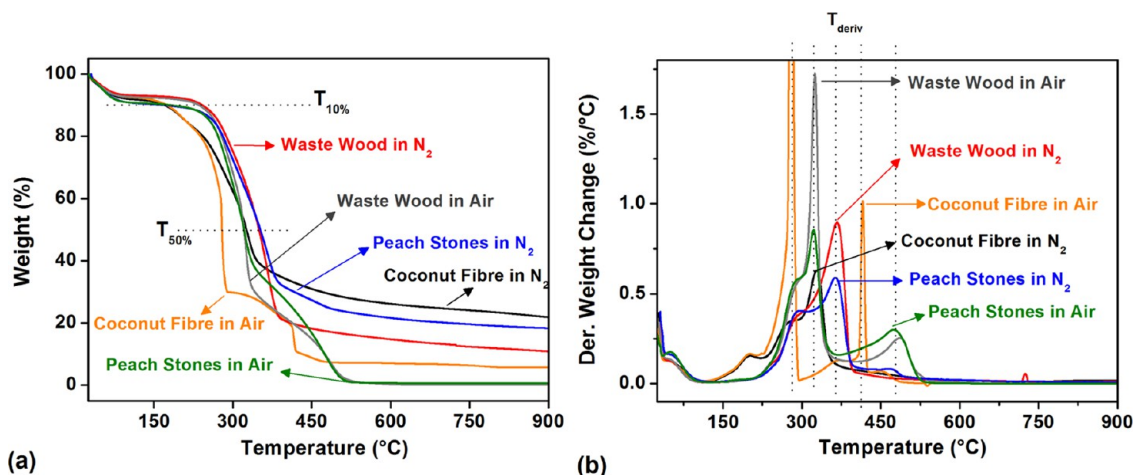


Figure 3. (a) TGA and (b) DTGA curves of coconut fiber, wood waste, and peach stone biomasses in different atmospheres (N_2 and synthetic air).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. FTIR and TGA Characterization of Biomasses. The FTIR spectra of coconut fiber, wood waste, and peach stone

Table 2. TGA Parameters of All Biomasses

biomass	$T_{10\%}$ ($^{\circ}C$) ^a	$T_{50\%}$ ($^{\circ}C$) ^b	$T_{deriv.}$ ($^{\circ}C$) ^c	char yield (%) ^d
coconut fiber (N_2)	170	325	202/281/328	22
coconut fiber (air)	174	280	201/280/415	6
wood waste (N_2)	242	350	292/367/725	11
wood waste (air)	235	321	290/325/486	0
peach stone (N_2)	172	352	296/364/465	18
peach stone (air)	182	321	293/322/475	1

^aTemperature at 10% of sample weight loss. ^bTemperature at 50% of sample weight loss. ^cTemperatures of DTGA peaks. ^dResidue at 900 $^{\circ}C$.

biomasses are given in Figure 2, and the identification of absorption wavenumbers is based on the literature.^{20–27} The peaks near 3410 cm^{-1} are identified as $-OH$ stretching for all biomasses, while the peaks near 2924 and 2856 cm^{-1} correspond to the symmetric and antisymmetric stretching of $-CH_2$.^{20,21,26} The stretching of $C=O$ groups of hemicellulose

and lignin compounds appears near 1740 cm^{-1} .²¹ Peaks at 1648 and 1645 cm^{-1} in the wood waste and peach stone biomasses suggest the presence of water and the presence of a stretching vibration of $C=O$ (lignin).²¹ The vibration of $C=C$ groups present in the lignin appears at 1616, 1518, and 1448 cm^{-1} for coconut fiber, 1506 and 1463 cm^{-1} for wood waste, and 1512 and 1460 cm^{-1} for peach stone.^{18,21,23,24} The peaks near 1426 and 1376 cm^{-1} are from the $-CH$ deformation of hemicellulose, cellulose, and lignin.^{18,21,23,24} The presence of $-OH$ is also verified at 1330 and 1324 cm^{-1} in the wood waste and peach stone biomasses. The deformation of $C=O$ in hemicellulose and angular vibration of $-CH$ in cellulose appear closer to 1250 cm^{-1} for all samples. The peak at 1160 cm^{-1} is due to the asymmetric stretching of $-COC-$ in cellulose, hemicellulose, and lignin (and also represents the $-CH$ vibration).^{20,21} The wavenumber closer to 1120 cm^{-1} represents the deformation in the plane of $-CH$ in the aromatic rings. The peaks near 1057 and 897 cm^{-1} are characteristic of the $-CO$ stretching and the vibration of the ring in the glucosidic compound, respectively.^{20,21} In the case of the wood waste biomass, the presence of melamine is corroborated by the following peaks:^{28,29} broad peaks near 3400 cm^{-1} (primary amines), 1540 cm^{-1} ($C=N$), and 1648 cm^{-1} (NH_2). High amounts of lignin in the biomasses are an

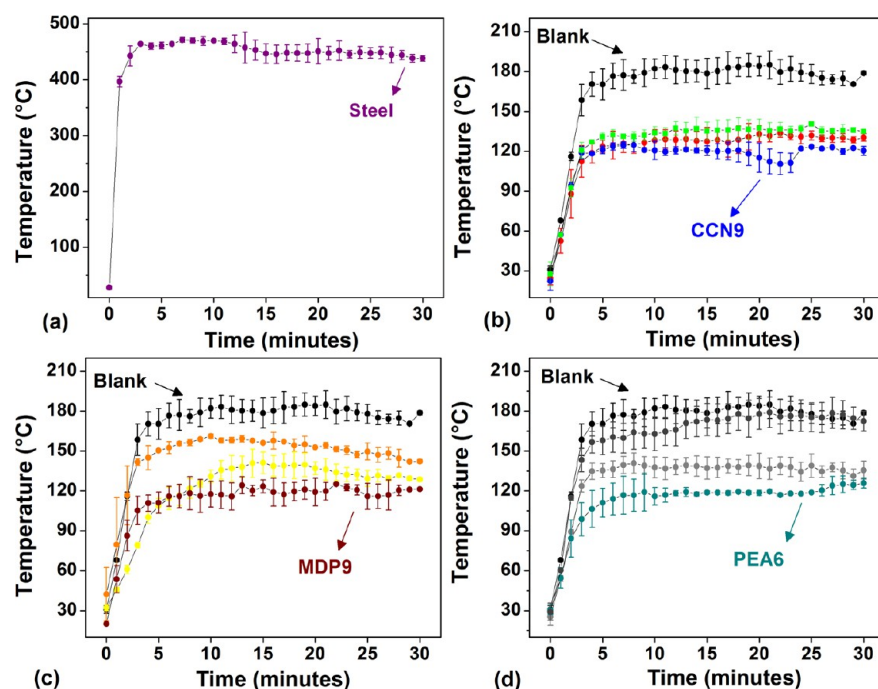


Figure 4. Temperature (°C) versus time (min) of the following samples: (a) uncoated steel; (b) blank (black squares), CCN3 (red squares), CCN6 (green squares), and CCN9 (blue squares); (c) blank (black squares), MDP3 (orange squares), MDP6 (yellow squares), and MDP9 (wine squares); (d) blank (black squares), PEA3 (gray squares), PEA6 (dark-cyan squares), and PEA9 (dark-gray squares).

Table 3. Fire Testing Parameters

coatings	heating rate (°C min ⁻¹)	highest temperature (°C)
uncoated steel	370 ± 0.6	471 ± 4
blank	40 ± 0.9	185 ± 9
CCN3	25 ± 0.5	134 ± 3
CCN6	23 ± 0.8	140 ± 1
CCN9	20 ± 1.1	125 ± 5
MDP3	34 ± 2.1	161 ± 2
MDP6	16 ± 0.8	141 ± 8
MDP9	24 ± 1.7	124 ± 6
PEA3	31 ± 2.7	185 ± 9
PEA6	20 ± 1.7	125 ± 4
PEA9	46 ± 3.7	179 ± 11

indicator of good thermal stability with excellent char formation, as reported by Zhang et al.³⁰

Figure 3 represents the TGA curves of all of the biomasses in different atmospheres (N₂ and synthetic air). Table 2 shows the TGA parameters of all samples. The main difference between the two atmospheres is the final char yield, which decreases in the oxidant atmosphere.³¹ According to the thermal stability, the wood waste shows better behavior because of higher temperatures at 10% of sample weight loss. The similar behavior of all of the biomasses is verified at 50% of sample weight loss. Coconut fiber has more residue at 900 °C that can be associated with a higher amount of lignin compared with the peach stone and wood waste biomasses.³²

The peaks in DTGA are coherent with the presence of the organic compounds, lignin, hemicellulose and cellulose.^{16,21} Decomposition temperatures between 200 and 250 °C are related to some organic compounds. Sharp peaks between 250 and 380 °C are due to degradation of lignin, and cellulose.^{16,21,33} As reported by Mothé and Miranda,¹⁶ hemicellulose and cellulose show undistinguished degradation

peaks near to 330 °C. A peak at 725 °C in the wood waste biomass can be related to the presence of inorganic compounds.³²

According to FTIR and TGA, the three biomasses have similar chemical compositions, which include compounds such as lignin cellulose and hemicellulose. However, the main differences between the biomasses are the presence of melamine only in the wood waste (melamine in MDP finishing) and the highest amount of lignin in coconut fiber. The physical characteristics of biomasses are also different, which contributes to the formation of dissimilar coatings. Even after the milling process, the coconut fiber had an aspect of tiny filaments, while the peach stone had the characteristics of a very fine powder.

Wladyka-Przybylak et al.³⁴ and Alongi et al.¹ described a mechanism of intumescence in coatings where the acid source reacts with the hydroxyl groups of the carbon source. The presence of –OH groups is required for ester formation, which are degraded at high temperatures to form nonflammable gases.^{1,34} These gases expand the carbonaceous layer (very porous and thermal-resistant), and the coating act as a thermal barrier against heat and fire.^{1,34} Thus, the presence of compounds with a high amount of hydroxyl groups (–OH), such as lignin, cellulose, and hemicellulose, gives an indication that biomasses can play a role as carbon sources in intumescent coatings. The biomasses can work as an ester-forming and carbonaceous layer-forming agent in the intumescent mechanism.

3.2. Fire-Resistance Test. Figure 4 shows the behavior of the formulated coatings (Table 1) as a thermal insulation paint when a butane blowtorch burns the samples for 30 min. The bars on the graphic points represent the standard deviation. Figure 4a shows the variation of the temperature versus time of the uncoated steel, and temperatures near to 500 °C are easily reached in less than 5 min after exposure to the flame. The

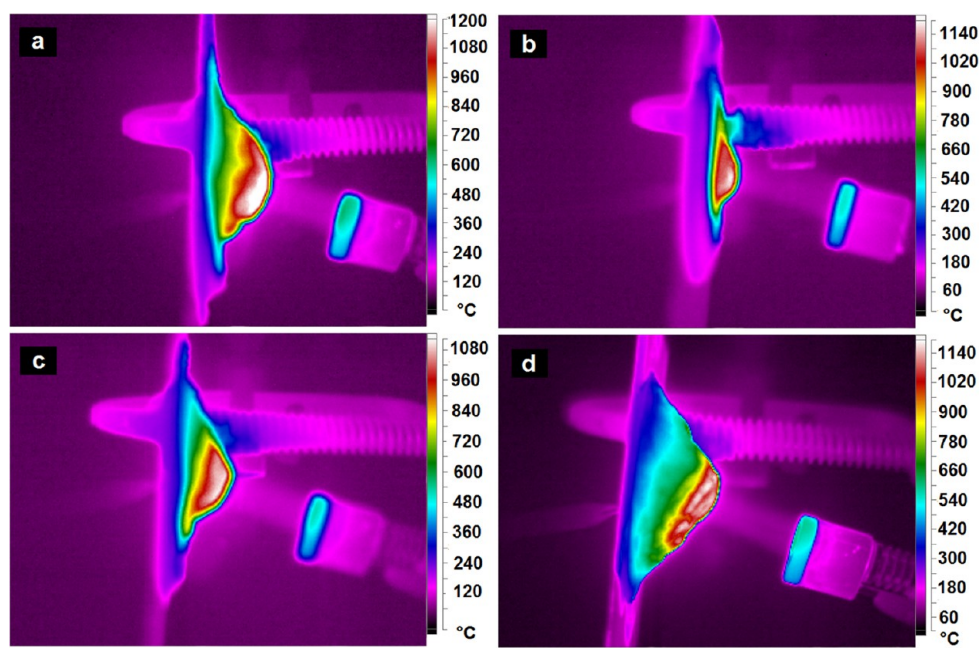


Figure 5. IR images of side views of (a) blank, (b) CCN9, (c) MDP9, and (d) PEA6 coatings after 20 min of fire testing.

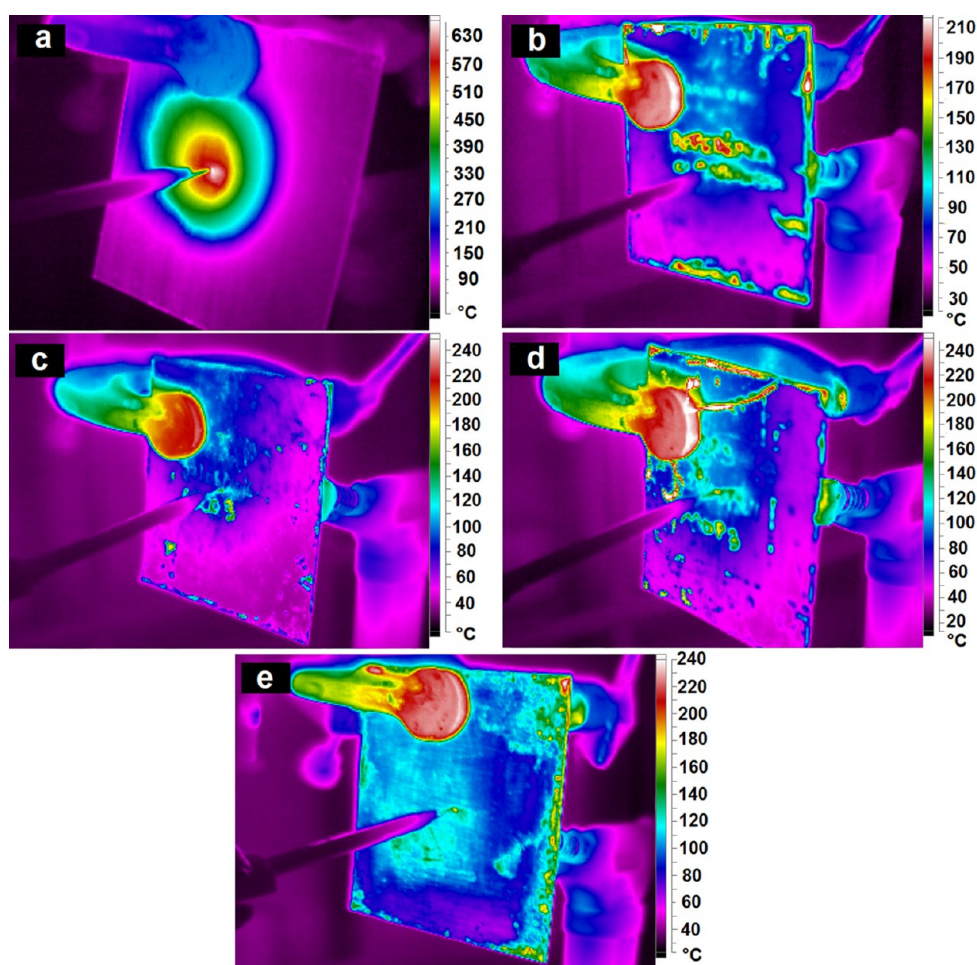


Figure 6. IR images of (a) uncoated steel, (b) blank, (c) CCN9, (d) MDP9, and (e) PEA6 coatings after 20 min of fire testing.

heating rate of the uncoated steel is also higher than blank and formulated coatings. Figure 4b shows the temperature versus time of the coatings formulated with coconut fiber: CCN3 (red

squares), CCN6 (green squares), and CCN9 (blue squares). The temperature increases at a very similar rate for all CCN samples in the first 4 min (Table 3), but the high concentration

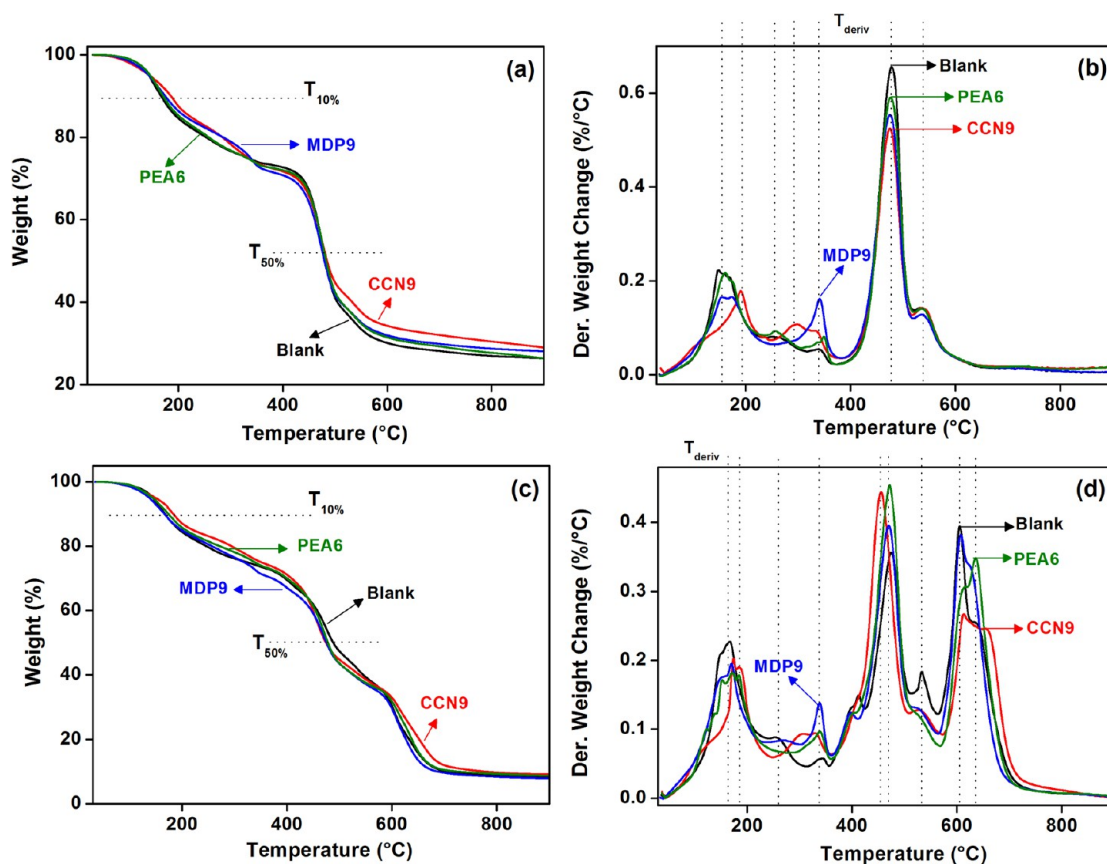


Figure 7. TGA curves of blank, PEA6, CCN9, and MDP9 coatings in (a) a N_2 atmosphere and (c) a synthetic air atmosphere. DTGA of blank, PEA6, CCN9, and MDP9 in (b) a N_2 atmosphere and (d) a synthetic air atmosphere.

Table 4. TGA Parameters of Blank, CCN9, MDP9, and PEA6 Coatings

biomass	$T_{10\%}$ ($^{\circ}C$) ^a	$T_{50\%}$ ($^{\circ}C$) ^b	T_{deriv} ($^{\circ}C$) ^c	char yield (%) ^d	char yield at T_{deriv} (%) ^e
N_2 Atmosphere					
blank	166	482	155/270/340/477/533	27	92/79/75/53/36
CCN9	185	485	191/294/335/476/536	30	89/79/75/54/40
MDP9	174	480	160/340/474/535	28	92/75/53/37
PEA6	174	478	170/255/339/406/472/635	9	91/80/75/69/53/21
Synthetic Air Atmosphere					
blank	167	488	165/255/340/410/475/532/606/631	9	90/79/74/68/54/42/28/20
CCN9	183	474	178/314/330/456/530/610/655	9	91/78/76/56/40/30/19
MDP9	166	475	170/270/338/396/470/526/606/625	8	90/79/73/68/52/40/27/21
PEA6	174	478	171/339/400/471/524/616/637	9	91/75/70/53/40/27/20

^aTemperature at 10% of sample weight loss. ^bTemperature at 50% of sample weight loss. ^cTemperatures of DTGA peaks. ^dResidue at 900 $^{\circ}C$. ^eResidue at correspondent temperatures of DTGA peaks.

of coconut fiber (CCN9) indicates better thermal insulation (the lowest temperatures on the back of the steel panels).

Figure 4c represents temperature versus time of the coatings formulated with wood waste: MDP3 (orange squares), MDP6 (yellow squares), and MDP9 (wine squares). The heating rates of the blank and MDP3 coating are quite similar, while MDP6 has the lowest heating rate (Table 3). However, the MDP9 coating shows better behavior as an intumescent coating, showing lower temperatures than the other MDP paints.

Figure 4d shows the behavior of the coatings formulated with peach stones. In this case, the PEA6 coatings (dark-cyan squares) demonstrated better properties of thermal insulation, including the lowest heating rate (Table 3). The peach stones disperse better in the coating (compared with coconut fiber and

wood waste) because of be a more compact and fine powder. A good dispersion is equivalent to a paint with good uniformity (homogeneity) and, thus, a smaller amount of biomass has a positive effect on the thermal protection. However, an excess biomass may deteriorate the efficiency of the intumescent coating because of a reduction in the homogeneity (poor dispersion of the solid components) of the paint film, as can be seen in the PEA9 coating.

The lowest temperature values reached on the back of the substrate confirm the choice of CCN9, MDP9 and PEA6 as intumescent formulations. However, the addition of biomass in any amount (3%, 6%, and 9%) decreases considerably the temperature of the steel compared to the uncoated steel and

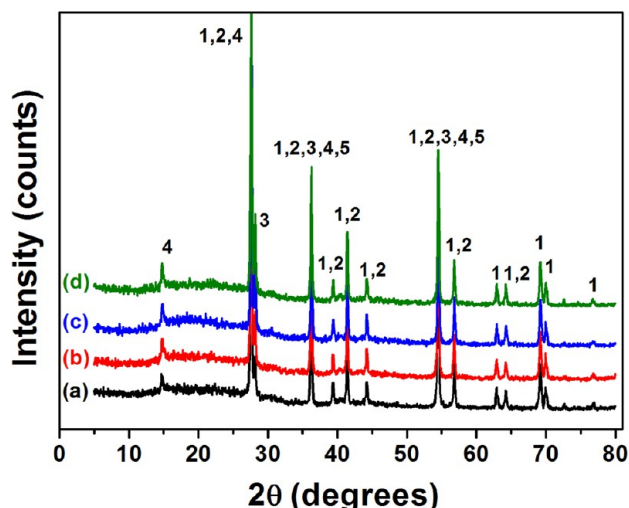


Figure 8. XRD patterns of (a) blank, (b) CCN9, (c) MDP9, and (d) PEA6. The peaks are assigned as (1) TiO_2 , (2) titanium pyrophosphate, (3) boric acid, (4) boron oxide, and (5) boron phosphate.

blank. This fact confirms the efficiency of the biomasses as good char agents.

Figure 5 shows the lateral images of the intumescent formulations obtained from the IR camera after 20 min of fire testing. The difference in the temperature distribution is clearly represented for all formulations. High temperatures are distributed on the external surface of the expanded layer and decrease approaching the metal surface. Figure 5d represents the excellent expansion of the PEA6 coating, while the CCN9 coating has the smallest expansion. The differences between the

formulated coatings can be associated with the different nature of the biomasses. As previously observed by TGA, coconut fiber has the highest content of ash (in an air atmosphere), which can form a smaller amount of volatile compounds compared with the other biomasses. This fact can prejudice the expansion of CCN9 coatings. Figure 5 also demonstrated the total expansion of the intumescent coatings, which is more than 600% in CCN9, 1500% in blank, 1300% in MDP9, and 1600% in PEA6.

Figure 6 shows the thermographic images on the back of the steel sample after 20 min of fire testing. As can be seen, the uncoated steel indicates (Figure 6a) a high affect area with temperatures higher than 600 °C in the center of the sample. The blank, PEA6, CC9, and MDP9 intumescent coatings indicate temperatures lower than 160 °C in the panel center, which corroborates the thermocouple results. The temperature distribution is clearly different in the intumescent coatings, where a homogeneous distribution of low temperatures is achieved in the presence of CCN9, PEA6, and MDP9 coatings. The blank has higher temperatures at the center, and this fact can be seen in the thermocouple measurements.

3.3. TGA of Intumescent Coatings. The TGA curves of the blank, CCN9, MDP9, and PEA6 paints in N_2 are given in Figure 7. The parameters are given in Table 4. All formulations have high temperatures at 50% of degradation (higher than 475 °C), showing the excellent stability of these coatings. The high amount of residues even in the oxidizing atmosphere represents the capability of these coatings to form stable char layers.

As mentioned before, the behavior in different atmospheres is clearly reflected in the TGA and DTGA curve shapes (Figure 7). The amount of residue (char) is also affected (Table 4) but preserves a high value even in an oxidizing atmosphere (~9%),

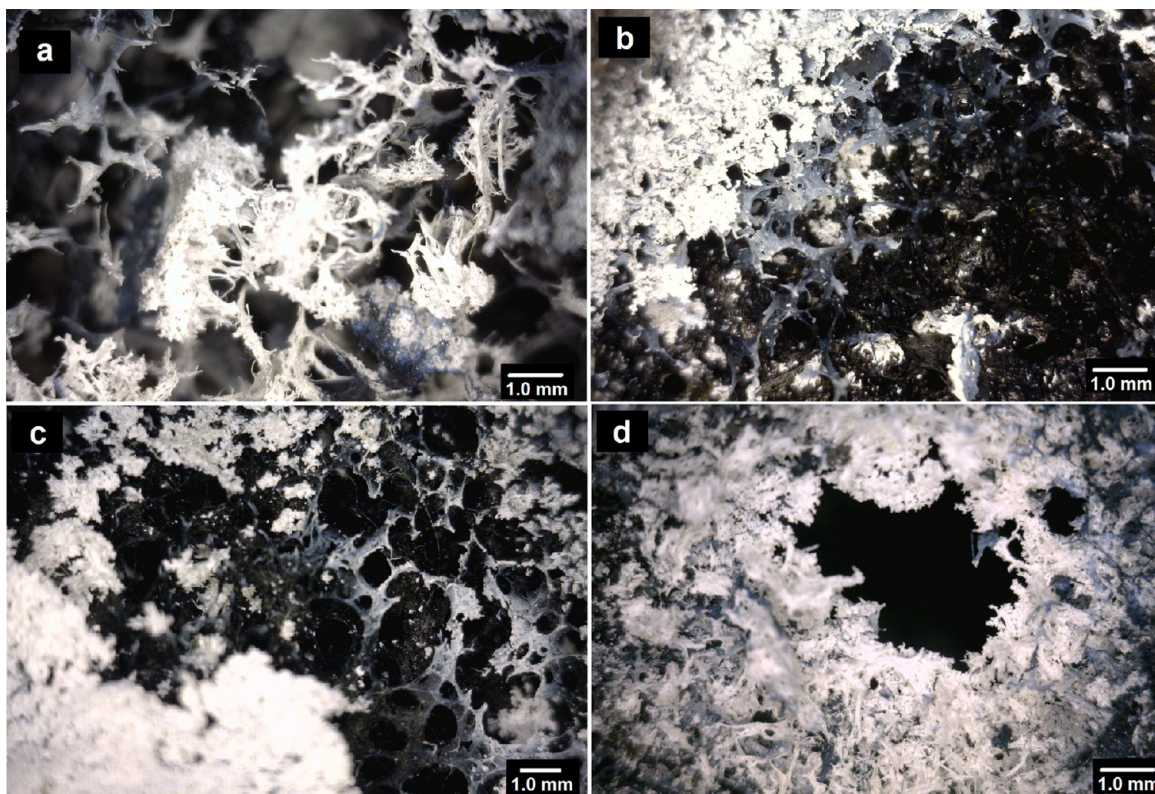


Figure 9. Optical micrographs of (a) blank, (b) CCN9, (c) MDP9, and (d) PEA6 coatings after 30 min of fire testing.

different from the pure biomasses shown in Table 2 (except coconut fiber). The addition of TiO_2 , H_3BO_3 , and TPP can form very stable oxides, which can contribute to increasing the amount of char and thermal stability of the coatings.³⁵ The oxidizing atmosphere also shows the presence of more degradation temperatures, which are represented by the increasing number of peaks in the DTGA. Some of these phenomena are not observed in the N_2 environment, and this is evidence of the formation of oxides.

As reported by Jimenez et al.,³⁶ degradation temperatures in the range of 100–240 °C can be associated with H_3BO_3 degradation. The formation of metaboric acid near 170 °C was reported by Ullah et al.³⁵ Melamine degradation can also be detected at temperatures near 290 °C. Temperatures in the range of 340 °C can be associated with the degradation of epoxy resin.^{35,37} The characteristic peaks of biomass degradation can also be observed in Figure 6. According to Trivedi et al.,³⁸ the temperature of degradation of TPP is about 243 °C, which can be detected more clearly in the blank PEA6 and MDP9 coatings. The presence of several peaks in DTGA in synthetic air shows the presence of high thermally stable compounds in temperatures higher than 600 °C (Figure 7d). The possible formation of oxides was evaluated by XRD. As can be seen in Figure 7b, this phenomenon does not occur in the N_2 atmosphere.

3.4. Residue Analysis. In order to detect the formation of possible oxides during the burning process, the XRD patterns of blank, MDP9, CCN9, and PEA6 residues after the fire testing are given in Figure 8. As expected, the presence of TiO_2 as a residue is observed in the peaks at 2θ values of 27.6° (110), 36.3° (101), 39.4° (200), 41.4° (110), 44.2° (210), 54.5° (211), 56.8° (220), 62.9° (002), 64.2° (310), 69.2° (301), 69.9° (112), and 76.7° (202). The numbers in parentheses represent the respective planes.

As observed by Ullah et al.,³⁵ the existence of boron oxide and boron phosphate increases the thermal stability of the char. Boron oxide was detected at 2θ angles of 27.6°, 36.3°, and 54.5°, which correspond to the (310), (400), and (442) planes, respectively. The presence of boron phosphate is confirmed by the existence of two peaks at 36.3° and 54.9° [planes (110) and (202), respectively]. The formation of titanium pyrophosphate is confirmed by the appearance of peaks at 27.6° (721), 36.3° (931), 39.4° (951), 41.4° (690), 44.2° (972), 56.8° (1433), and 64.2° (1562). The formation of titanium pyrophosphate was also confirmed in the literature when ammonium polyphosphate was used together with TiO_2 in intumescent coating formulations.³⁹ Sassolite mineral was detected at 28.2° (002), 36.3° (−202), and 54.5° (−140) and is essential to the increase in the viscosity of the coatings.³⁵ The XRD results confirm the formation of stable oxides and corroborate the TGA. The presence of oxides explains the high amount of char residue when the samples were analyzed in a synthetic air atmosphere.

Figure 9 shows the micrographs of the surfaces of blank, CCN9, MDP9, and PEA6 coatings after the fire testing. As can be seen in all of the micrographs, a porous char layer is formed that is essential in the expansion process. This is the third step of the intumescent mechanism.^{34,40} The presence of oxides on the surface is also observed in the white areas, which confirms the TGA and XRD.

4. CONCLUSION

Fire testing and TGA confirmed the efficiency of coconut fiber, peach stone, and wood waste biomasses as char agents in

intumescent formulations. FTIR and TGA confirm lignin, cellulose, and hemicellulose as major constituents of the biomasses. The addition of biomasses in the coating formulation reduces the temperature of the substrate, increasing thermal isolation of the paint. A percentage of 9% in dry mass of coconut fiber and wood waste has better thermal isolation results, while for the peach stone biomasses, the concentration of 6% in dry mass was ideal. TGA and XRD of the coatings confirms the formation of very stable oxides in the char, increasing the thermal stability. Finally, OM images confirm the presence of pores in the char layer, and expansion of the coating thickness of more than 600% was achieved after the fire tests. The results show a potential use for the biomass that is widely available worldwide. This new application can contribute directly to conservation of the environment and to the development of cheaper and efficient materials for fire safety.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: arianezmozinski@gmail.com. Phone: +55 51 3308 9412.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Brazilian government agencies CNPq, CAPES, and FAPERGS, which provided financial support for this study and scholarships. The authors also thank C. A. Zini for the kindness of providing the biomass samples.

REFERENCES

- (1) Alongi, J.; Han, Z.; Bourbigot, S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *51*, 28.
- (2) Jimenez, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. High-Throughput Fire Testing for Intumescent Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 7475.
- (3) Butler, K. M. Physical Modeling of Intumescent Fire Retardant Polymers. In *Polymeric Foams*, 1st ed.; Khemani, K. C., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1997; Vol. 669, Chapter 15, pp 214–230.
- (4) Duquesne, S.; Magnet, S.; Jama, C.; Delobel, R. Thermoplastic resins for thin film intumescent coatings – towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 63.
- (5) Han, Z.; Fina, A.; Malucelli, G. Thermal shielding performances of nano-structured intumescent coatings containing organo-modified layered double hydroxides. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *78*, 504.
- (6) Nørgaard, K. P.; Dam-Johansen, K.; Català, P.; Küll, S. Investigation of char strength and expansion properties of an intumescent coating exposed to rapid heating rates. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76*, 1851.
- (7) Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J. M.; Dubois, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng., R* **2009**, *63*, 100.
- (8) Qian, W.; Li, X.-Z.; Wu, Z.-P.; Liu, Y.-X.; Fang, C.-C.; Meng, W. Formulation of Intumescent Flame Retardant Coatings Containing Natural-Based Tea Saponin. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 2782.
- (9) Zhu, B.; Lam, J. C. W.; Yang, S.; Lam, P. K. S. Conventional and emerging halogenated flame retardants (HFRs) in sediment of Yangtze River Delta (YRD) region, East China. *Chemosphere* **2013**, *93*, 555.
- (10) Alongi, J.; Cuttica, F.; Blasio, A. D.; Carosio, F.; Malucelli, G. Intumescent features of nucleic acids and proteins. *Thermochim. Acta* **2014**, *591*, 31.

- (11) Alongi, J.; Carletto, R. A.; Di Blasio, A.; Carosio, F.; Bosco, F.; Malucelli, G. DNA: a novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4779.
- (12) Alongi, J.; Di Blasio, A.; Milnes, J.; Malucelli, G.; Bourbigot, S.; Kandola, B.; Camino, G. Thermal degradation of DNA, an all-in-one natural intumescent flame retardant. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *113*, 110.
- (13) Feng, J.-X.; Su, S.-P.; Zhu, J. An intumescent flame retardant system using β -cyclodextrin as a carbon source in polylactic acid (PLA). *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1115.
- (14) Ren, D.; Song, Z.; Li, L.; Liu, Y.; Jin, F.; Huo, Z. Production of 2,5-hexanedione and 3-methyl-2-cyclopenten-1-one from 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3075–3081.
- (15) Rabaçal, M.; Fernandes, U.; Costa, M. Combustion and emission characteristics of a domestic boiler fired with pellets of pine, industrial wood wastes and peach stones. *Renewable Energy* **2013**, *51*, 220.
- (16) Mothé, C. G.; Miranda, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 661.
- (17) Rencoret, J.; Ralph, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Martínez, Á. T.; del Río, J. C. Structural Characterization of Lignin Isolated from Coconut (*Cocos nucifera*) Coir Fibers. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 2434.
- (18) Abdul Khalil, H. P. S.; Siti Alwani, M.; Mohd Omar, A. K. Chemical Composition, Anatomy, Lignin Distribution, and Cell Wall Structure of Malaysian Plant Waste Fibers. *BioResources* **2006**, *1*, 220.
- (19) Mendu, V.; Harman-Ware, A. E.; Crocker, M.; Jae, J.; Stork, J.; Morton, S.; Placido, A.; Huber, G.; DeBolt, S. Identification and thermochemical analysis of high-lignin feedstocks for biofuel and biochemical production. *Biotechnol. Biofuels* **2011**, *4*, 43.
- (20) Nascimento, D. M. d.; Almeida, J. S.; Vale, M. d. S.; Leitão, R. C.; Muniz, C. R.; Figueirêdo, M. C. B. d.; Morais, J. P. S.; Rosa, M. d. F. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *93*, 66.
- (21) Rosa, M. F.; Medeiros, E. S.; Malmonge, J. A.; Gregorski, K. S.; Wood, D. F.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G.; Orts, W. J.; Imam, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 83.
- (22) Fang, J. M.; Sun, R. C.; Tomkinson, J. Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction. *Cellulose* **2000**, *7*, 87.
- (23) Lawther, J. M.; Sun, R. The fractional characterisation of polysaccharides and lignin components in alkaline treated and atmospheric refined wheat straw. *Ind. Crops Prod.* **1996**, *5*, 87.
- (24) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; John Wiley and Sons, Ltd.: Chichester, U.K., 2001.
- (25) Stewart, D.; Morrison, I. M. FT-IR spectroscopy as a tool for the study of biological and chemical treatments of barley straw. *J. Sci. Food Agric.* **1992**, *60*, 431.
- (26) Titelman, G. I.; Gelman, V.; Bron, S.; Khalfin, R. L.; Cohen, Y.; Bianco-Peled, H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon* **2005**, *43*, 641.
- (27) Liu, Y.; Ma, Q.; Dong, X.; Yu, W.; Wang, J.; Liu, G. A novel strategy to directly fabricate flexible hollow nanofibers with tunable luminescence-electricity-magnetism trifunctionality using one-pot electrospinning. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22977.
- (28) Mircescu, N. E.; Oltean, M.; Chiş, V.; Leopold, N. FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine. *Vib. Spectrosc.* **2012**, *62*, 165.
- (29) Merline, D. J.; Vukusic, S.; Abdala, A. A. Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polym. J.* **2013**, *45*, 413.
- (30) Zhang, R.; Xiao, X.; Tai, Q.; Huang, H.; Hu, Y. Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid). *Polym. Eng. Sci.* **2012**, *52*, 2620.
- (31) Harris, A. T.; Zhong, Z. Non-isothermal thermogravimetric analysis of plywood wastes under N₂, CO₂ and O₂ atm. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2008**, *3*, 473.
- (32) Giudicianni, P.; Cardone, G.; Ragucci, R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *100*, 213.
- (33) Barneto, A. G.; Carmona, J. A.; Alfonso, J. E. M.; Blanco, J. D. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *86*, 108–114.
- (34) Wladyka-Przybylak, M.; Kozłowski, R. The thermal characteristics of different intumescent coatings. *Fire Mater.* **1999**, *23*, 33.
- (35) Ullah, S.; Ahmad, F.; Yusoff, P. S. M. M. Effect of boric acid and melamine on the intumescent fire-retardant coating composition for the fire protection of structural steel substrates. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 2983.
- (36) Jimenez, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action. *Thermochim. Acta* **2006**, *449*, 16.
- (37) Sánchez, G.; Brito, Z.; Mujica, V.; Perdomo, G. The thermal behaviour of cured epoxy-resins. The influence of metallic fillers. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *40*, 109.
- (38) Trivedi, M. K.; Branton, A.; Trivedi, D.; Nayak, G.; Bairwa, K.; Jana, S. Physicochemical and Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Triphenyl Phosphate. *Am. J. Appl. Chem.* **2015**, *3*, 168.
- (39) Wilkie, C. A.; Morgan, A. B. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2009.
- (40) Mouritz, A. P.; Gibson, A. G. *Fire Properties of Polymer Composite Materials*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2007.